

**FİTOREMEDİASYON SONRASI YABANI HİNT YAĞI
(*RİCİNUS COMMUNIS*) VE ASPİR (*CARTHAMUS
TINCTORIUS*) BİTKİLERİNİN BİYOKÜTLESİNDEN TOKSİK
METALLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI**

Dilan YILDIRIM

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
AĞUSTOS - 2016**

**FİTOREMEDİASYON SONRASI YABANI HİNT YAĞI
(*RICINUS COMMUNIS*) VE ASPİR (*CARTHAMUS
TINCTORIUS*) BİTKİLERİNİN BİYOKÜTLESİNDEN
TOKSİK METALLERİN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI**

DİLAN YILDIRIM

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof.Dr. Nurcan KÖLELİ**

**MERSİN
AĞUSTOS - 2016**

Dilan YILDIRIM tarafından Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ danışmanlığında hazırlanan “Fitoremediasyon Sonrası Yabani Hint Yağı (*Ricinus communis*) ve Aspir (*Carthamus tinctorius*) Bitkilerinin Biyokütlesinden Toksik Metallerin Elektrokimyasal Yöntemle Giderimi ve Geri Kazanımı” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ

N. Köleli

Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ

Bahadır Körbahti

Doç. Dr. Hatice Dağhan

Hatice Dağhan

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/08/2016 tarih ve 2016-30/849 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Ayla Çelik
Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

FİTOREMEDIASYON SONRASI YABANI HİNT YAĞI (*RICINUS COMMUNIS*) VE ASPİR (*CARTHAMUS TINCTORIUS*) BİTKİLERİNİN BİYOKÜTLESİNDEN TOKSİK METALLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI

Dilan YILDIRIM

ÖZ

Bu çalışmanın amacı fitoremediasyon sonrası tehlikeli atık sınıfına giren bitki biyokütlesinin değerlendirilmesidir. Bu amaçla, çoklu metal (Cd, Pb ve Zn) ile kirlenmiş bir toprağın arıtım için yetiştirilen yabani hint yağı (*Ricinus communis*) ve aspir (*Carthamus tinctorius*) bitkilerinin biyokütlesinden toksik metallerin kimyasal ekstraksiyon ve elektrokimyasal yöntemle giderimi ve geri kazanımı araştırılmıştır. Ardışık olarak uygulanan bu iki yöntemle bitki biyokütlesinin tehlikesiz atık olarak değerlendirmesi, ekonomik değeri yüksek metallerin geri kazanılması ve “sıfır atık” prensibine yaklaşılması amaçlanmıştır. Çoklu metal geri kazanım işlemi bir asidik elektrolit içerisinde elektroçöktürme yapılarak sağlanmıştır. Bu araştırma kapsamında, saksı denemesinde Cd, Pb ve Zn ile kirlenmiş bir toprakta 12 hafta süre ile yetiştirilen yabani hint yağı ve aspir bitkileri fitoremediasyon kapasitesini belirlemek amacıyla HNO₃ ile mikrodalga yöntemiyle yakılarak elemental içeriği ICP-MS cihazında belirlenmiştir. Yabani hint yağı bitkisinin kuru kütle bazında 21 mg/kg Cd, 64 mg/kg Pb, 1719 mg/kg Zn, aspir bitkisinin ise 606 mg/kg Cd, 888 mg/kg Pb, 5534 mg/kg Zn biriktirdiği tespit edilmiştir. İki bitkinin kök ve yeşil aksamı, 0,5 ve 1 M H₂SO₄ ile homojenize edilerek kimyasal olarak çözünürlüğü sağlanmış ve filtre edilen bitki çözeltisi 2 h süreyle -0,6 V potansiyelde Pb çalışma elektrodu kullanılarak elektroçöktürmeye tabii tutulmuştur. Başlangıç Cd, Pb ve Zn içeriği belirlenen çözeltilerden 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda 0,5 mL örnek alınarak içeriğindeki Cd, Pb ve Zn'nun metalik formda çökeliş çökemedikleri test edilmiştir. Yabani hint yağı yeşil aksamından en çok Cd (% 78) giderimi sağlanırken aspir bitkisi kök aksamından en çok Pb (% 86) giderimi 2 saat süreyle elektrokimyasal olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroçöktürme, Asit Yıkama, *Ricinus communis*, *Carthamus tinctorius*, Fitoremediasyon

Danışman: Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

**THE REMOVAL/RECOVERY OF HEAVY METALS FROM CASTOR
(*RICINUS COMMUNUS*) AND SAFFLOWER (*CARTHAMUS TINCTORIUS*)
PLANTS AFTER PHYTOREMEDIATION BY ELECTROCHEMICAL
METHOD**

Dilan YILDIRIM

ABSTRACT

The aim of this study, evaluate the hazardous plant biomass phytoremediation process. Chemical extraction and electrochemical process were investigated to recovery and removal of toxic metals from castor (*Ricinus communis*) and safflower (*Carthamus tinctorius*) plant used in the treatment of soil contaminated with multiple metals (Cd, Pb, Zn). Evaluation of contaminated biomass is great importance in terms of approach to "zero waste" the target and the recovery of high economic value metals by this process which is applied consecutively. Multiple metal recovery process is provided by electrodeposition performed in an acidic electrolyte. The castor (*Ricinus communis*) and safflower (*Carthamus tinctorius*) plants which in flower pots grow on contaminated soil with multi-metal for 12 weeks. This biomass was burned with HNO₃ by microwave method to determine the phytoremediation capacity of plant crops to determine the multi-metals (Cd, Pb, Zn) concentration with ICP-MS method. Cadmium, Pb, Zn concentration in the dry mass of castor oil plant is 21 mg/kg, 64 mg/kg, 1719 mg/kg, respectively; Cd, Pb, Zn concentration in the dry mass of safflower plant is 606 mg/kg, 888 mg/kg, 5534 mg/kg, respectively was determined. Two plants was dissolved homogenizing with 0.5 and 1 M H₂SO₄ than after the filtered plant solution was subjected to electrodeposition a period 2 h in -0,6 V. Initial Cd, Pb and Zn content of the solution were determined 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes were tested by taking 0.5 mL of the solution to electrodeposition capabilities in the metallic form. The most removal metal is Cd (78%) for castor plant body while providing removal metal is Pb (86%) for the root of safflower were deposited electrochemically for 2 hours.

Key Words: Electrodeposition, Acid Washing, *Ricinus communis*, *Carthamus tinctorius*, Phytoremediation

Advisor: Prof. Dr. Nurcan KOLELİ, Department of Environmental Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca akademik ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli Hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın temelini oluşturan elektrokimyasal ölçümlerindeki katkılarından dolayı, bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen Mersin Üniversitesi Kimya Bölümü Arş. Gör. Doğan ÇİRMİ'ye teşekkür ederim.

ICP-MS analizlerinin yapılmasında emeği geçen Yrd. Doç. Dr. Mehmet Ali KURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Mikrodalga fırınında bitki örneklerinin yakılmasına imkan sağlayan Uzman Cihan GEÇGEL'e teşekkür ederim. Mikrodalga deney süresinde yardımlarını esirgemeyen Hasan Cankut ERGÜN, Deniz KÖLELİ ve Başak ÖZER'e, bitkilerin öğütülmesinde yardım eden Gizem BAHÇEÇİ'ye teşekkür ederim. Teknik yardımlarını esirgemeyen Erdoğan TÜRKER ve Mustafa SAKAR'a teşekkür ederim. Manevi desteklerinden dolayı kuzenim Esen ESER'e ve arkadaşım Büşra KARACIK teşekkür ederim.

Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 115Y337 no'lu proje ve Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje (MEÜ BAP) Birimi tarafından FBE ÇM 2015-TP2-1069 no'lu proje ile desteklenmiştir. Bu desteğinden dolayı TÜBİTAK'a ve MEÜ BAP Birimi'ne teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama ve abilerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. AĞIR METALLER.....	5
2.1.1. Bitkilerde Ağır Metal Kirliliği	6
2.1.2. Toprakta Ağır Metal Kirliliği	11
2.1.3. Ağır Metallerin İnsanlara Etkisi	12
2.2. AĞIR METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ARITIM YÖNTEMLERİ.....	16
2.2.1. İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri	16
2.2.1.1. İmmobilizasyonun veriminin ve kapasitesinin değerlendirilmesi	18
2.2.2. Toprak yıkama.....	19
2.2.3. Mekanik Ayırma Teknolojileri.....	21
2.2.4. Pirometalurjik Teknolojiler	21
2.2.5. Elektrokinetik Teknolojiler	21
2.2.6. Biyokimyasal Teknolojiler	23
2.3. FİTOREMEDİASYONDA KULLANILAN YABANI HINT YAĞI (<i>RICINUS COMMUNIS</i>) VE ASPIR (<i>CARTHAMUS TINCTORIUS</i>) BİTKİLERİ..	24

2.3.1. Yabani Hint Yağı (<i>Ricinus communis</i>) Bitkisinin Kullanım Alanları.....	24
2.3.2. Aspir (<i>Carthamus tinctorius</i>)’in Kullanım Alanları.....	24
2.4. FİTOREMEDİASYON SONRASI BİTKİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	25
2.4.1. Biyokütle Enerjisi ve Kaynakları	29
2.4.1.1. Bitkisel kaynaklar	29
2.4.1.2. Hayvansal atıklar	30
2.4.1.3. Şehir ve endüstri atıkları	30
2.4.2. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesi	30
2.4.3. Biyokütlenin Isıl Parçalanması.....	31
2.4.3.1. Piroliz.....	31
2.4.3.2. Koklaştırma.....	32
2.4.3.3. Gazlaştırma	32
2.4.4. Biyogaz.....	32
2.4.5. Biyodizel	33
2.5. ELEKTROKİMYASAL ARITIM	34
2.5.1. Elektrokinetik Olaylar	38
2.5.1.1. Elektroforez	38
2.5.1.2. Elektroosmoz	40
2.5.1.3. Elektrogöç.....	41
2.5.2. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri.....	42
2.5.2.1. Elektrokoagülasyon	44
2.5.2.2. Elektroflotasyon.....	46
2.5.2.3. Elektrooksidasyon.....	47
2.5.3. Elektrokimyasal Arıtımın Uygulama Alanları	48
2.5.4. Elektrokimyasal Arıtımın Avantajları/Dezavantajları.....	48

2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	50
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	55
3.1. MATERYAL.....	55
3.1.1. Toprak Materyali.....	55
3.1.2. Bitki Materyali	56
3.1.3. Araştırmada Kullanılan Cihazlar.....	57
3.1.3.1. Numune yakma ünitesi (Mikrodalga Fırın)	57
3.1.3.2. Elektroliz hücresi	57
3.2. YÖNTEM.....	59
3.2.1.1. Toprak reaksiyonu (pH) analizi	60
3.2.1.2. Toplam tuz analizi (%)	60
3.2.1.3. Toprak örneğinin tane boyut dağılımının belirlenmesi (bünye)	60
3.2.1.4. Organik madde ve toplam karbon (%) tayini.....	60
3.2.1.5. Titrimetrik kireç tayini (%).....	61
3.2.1.6. Toprakta toplam metal analizi	61
3.2.2. Elektrokimyasal Analizler İçin Hasat Edilen Bitki Örneklerinin Hazırlanması.....	61
3.2.2.1. Analizi gerçekleştirilen bitkilerde homojenizasyon testleri.....	62
3.2.2.2. Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinin Zn (II), Pb(II) ve Cd(II) çözünürlüğüne etkisinin belirlenmesi	62
3.2.2.3. İndirgenme potansiyelinin belirlenmesi.....	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	65
4.1. TOPRAK MATERYALİNİN ELEMENTEL İÇERİĞİ.....	65
4.2. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN NEM VE SICAKLIĞIN KURU KÜTLE ÜZERİNE ETKİSİ.....	65
4.3. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN TOPLAM METAL DERİŞİMİ	67

4.4. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ	69
4.5. ELEKTROKİMYASAL İNDİRGEME YÖNTEMİYLE BİTKİLERDEN METAL GİDERİMİ/GERİ KAZANIMI.....	74
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
5.1. SONUÇLAR	78
5.2. ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. Ağır metal toksisitesinin bitkiler üzerindeki etkisi	10
Çizelge 2. 2. Ağır metal immobilizasyonu için kullanılan organik maddeler	17
Çizelge 2. 3 Ağır metal immobilizasyonu için kullanılan inorganik maddeler	17
Çizelge 2. 4. Ön işlem metotlarının karşılaştırılması.	27
Çizelge 2. 5. Fitoremediasyon sonrası oluşan bitkilere uygulanabilecek proseslerin karşılaştırılması.	28
Çizelge 2. 6. Elektrokimyasal yöntemle atık sudan ağır metallerin geri kazanılması	43
Çizelge 2. 7. <i>Alyssum bertolini</i> bitkisinin ekildiği N, P, K ile gübrelenmiş topraktaki 9 tonluk bitki bünyesinde biriken metal (element) derişimi ve bu metallerin fiyatları	51
Çizelge 4. 1. Kullanılan toprak örneğinin bazı fiziksel, kimyasal özellikleri ve standart sapmaları.....	65
Çizelge 4. 2. Sıcaklığın aspir (<i>Carthamus tinctorius</i>) ve yabani hint yağı (<i>Ricinus cominnsus</i>) bitkilerinin kuru kütlesi üzerine etkisi	66
Çizelge 4.3. Aspir ve yabani hint yağı bitkilerinin gövdesindeki başlangıç toplam çoklu metal derişimi ve bitkideki normal ve kritik derişim aralığı	678
Çizelge 4. 4 .Aspir ve yabani hint yağı bitkilerinin kökündeki başlangıç toplam çoklu metal derişimi.....	68
Çizelge 4. 5. Aspir ve yabani hint yağı bitkisinin kök ve yeşil aksam toplam çoklu metal derişimi.....	69
Çizelge 4. 6. Ultrasonik homojenizasyon işleminde 0,5 M ve 1 M H ₂ SO ₄ ile zaman bağılı çoklu metal çözünürlük verimi.....	70
Çizelge 4. 7. Aspir bitkisinin yeşil aksamına uygulanan homojenizasyon işleminin çözünürlük verimine etkisi.....	72
Çizelge 4. 8. Mikrodalga ve homojenizasyon yöntemiyle çözünürlüştürülen aspir ve yabani hint yağı bitkilerin aksamlarındaki bulunan Cd, Pb ve Zn derişimi.....	73
Çizelge 4. 9. Homojenizatör prosesinden sonra uygulanan elektroliz işleminin iyonik metal derişimine etkisi	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Metallerin bitki kök bölgesinde izledikleri biyojeokimyasal yollar ve süreçleri.....	8
Şekil 2.2. Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokinetik yöntemle giderimi.....	22
Şekil 2.3. Fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesinde önerilen teknikler	25
Şekil 2.4. Fotosentez, biyogaz üretimi ve kullanımı döngüsünün şematik gösterimi	33
Şekil 2.5. Biyodizel üretim prosesi	34
Şekil 2. 6. Dönüşümlü voltametri deneyinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.....	36
Şekil 2.7. Tersinir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ redoks reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram.....	37
Şekil 2.8. Elektriksel alanda parçacıkların hareketi (elektroforez).....	39
Şekil 2.9. Elektroosmotik akış	41
Şekil 2.10. Toprakta elektrogöç mekanizması	42
Şekil 2.11. Elektrokoagülasyon prosesi	45
Şekil 3. 1. Toprak örneğinin alındığı noktanın yer bulduru haritası	55
Şekil 3. 2. Bitki materyali olarak iklim odasında yetiştirilmiş olan aspir (<i>Carthamus tinctorius</i>) ve yabani hint yağı (<i>Ricinus communis</i>) bitkileri	56
Şekil 3. 3. Araştırmada kullanılan elektroliz düzeneği	57
Şekil 3. 4. Uygun asit çözeltisini belirlemek amacıyla sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asitle (HNO_3) yapılan potansiyel belirleme çalışmaları.....	63
Şekil 4.1. Sıcaklığın aspir ve yabani hint yağı bitkisinin kuru kütlesi üzerine etkisi	67
Şekil 4. 2. Ultrasonik homojenizasyon işleminde 0,5 M ve 1 M H_2SO_4 ile çoklu metal çözünürlüğünün zamanla değişimi (% 50 Güç, 1 M H_2SO_4).....	71
Şekil 4. 3. Bitki çözeltisi, 0,5 M H_2SO_4 ve 40 mg/L Cd, Pb ve Zn standart çözeltisinde Pb elektrot üzerinde Cd, Pb ve Zn indirgenmesinin potansiyostatda karşılaştırılması (pH 0,50) (Tarama Hızı 0,02 V/s).	75
Şekil 4. 4. 40 mg/L Cd, Pb ve Zn (0,5 M H_2SO_4 içinde) içeren bir standart çözeltiden -0,6 V potansiyelde 2 saatlik elektroliz süresi sonunda çözeltiden uzaklaştırılan Cd, Pb ve Zn giderimi.....	75



1.GİRİŞ

Günümüzün en önemli sorunlarından birisi çok hızlı nüfus artışı ve buna bağlı olarak da sürekli genişlemekte olan yaşamsal alan ve konut ihtiyacı yani artan kentleşmedir. Bu durum karşısında da sürekli daralan tarımsal alanlar ve bunların bir sonucu olarakta artan çevre kirliliğidir [Özyürek, 2016]. Çevre kirliliğinin önlenmesi açısından öncelikle çevrenin ve doğal kaynakların kirlenmeye karşı korunması oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra kirlenmiş olan kaynakların özellikle toprakların temizlenmesi de çevrenin korumasında oldukça büyük öneme sahiptir. Üzerinde yaşadığımız, yaşamımız için gerekli besinleri sağladığımız toprak kaynakları çeşitli antropojenik faaliyetler sonucunda organik ve inorganik kirleticilerle kirlenmektedir. Bu kirleticiler arasında yer alan ve en tehlikeli kirleticilerden birisi ağır metallerdir [Özay ve Mammadov, 2013].

Ağır metallerin bazıları (demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn), molibden (Mo), nikel (Ni) vb) canlıların büyüme ve gelişmesi için gerekli olmakla birlikte bazıları ise (kadmium (Cd), arsenik (As), civa (Hg), kurşun (Pb) ve krom (Cr) vb.) çok düşük dozlara bile canlılarda toksik etkiye sebep olmakta büyüm ve gelişmeyi olumsuz etkilemektedirler [Özay ve Mammadov, 2013].

Ağır metallerle kirlenmiş topraklarda büyüyen bitkilerdeki fizyolojik ve biyokimyasal süreçlerin getirdiği değişikliklerin bir sonucu olarak büyümelerinde azalma gözlemlenmiştir [Chibuike ve Obiora, 2014].

Bitkisel üretimle birlikte gıda zincirine katılan ağır metaller, insan ve hayvan sağlığı açısından ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, özellikle tarımsal üretim yapılan toprakların acilen ağır metallere arındırılması gerekmektedir. Geleneksel iyileştirme teknolojileri toprak kirliliğinin kontrollü ve kirliliğin kabul edilebilir bir düzeye indirilmesi için biyolojik, fiziksel, kimyasal yöntemlerle birbirleriyle bağlantılı olarak kullanılabilir. Bu yöntemler oldukça etkin olmasına rağmen pahalı, zaman alan ve çevreye zarar verebilen yöntemlerdir.

Fitoremediasyon yöntemi ise son zamanlarda gelişmekte olan bir teknolojidir ve maliyet verimi, uzun dönem uygulanabilirliği sebebiyle kirlenmiş sahalar için uygulanabilmektedir [Laghlimi, vd., 2015].

Bu yöntemde kirlenmiş topraklarda bitki yetiştirilerek bu alanların geri kazanımı bitkisel/yeşil ıslah (fitoremediasyon) yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Yöntemin en önemli avantajları ise yetiştirilen bitkilerin organik veya inorganik kirleticileri bünyelerine alarak biriktirmeleri veya parçalamaları, ucuz olması ve geniş alanlara uygulanabilir olmasıdır [Özay ve Mammadov, 2013].

Fitoekstraksiyon yöntemi ise, fitoremediasyon altında sınıflandırılan bir toprak arıtım teknolojisi olup, fitoakümülyasyon olarak da adlandırılmaktadır. Toprakların arıtılmasında bitkilerin kullanılmasının nedeni, toprak tarafından tutulan ağır metallerin, bitki biyokütlesi tarafından biriktirilerek daha kontrol edilebilir ve taşınabilir forma dönüştürülmesidir. Fakat fitoekstraksiyon sonrası en önemli sorun, fitoremediasyon sonrası metal biriktiren bitkilerin aşırı ağır metal içeriği nedeniyle tehlikeli atık sınıfına girmesidir.

Fitoekstraksiyonda kullanılacak bitkinin hasat edilebilir aksamında yüksek oranda metal biriktirmesi, biriken ağır metale karşı tolerans göstermesi, hızlı büyümesi, derin köklü ve kolayca hasat edilebilir olması gerekmektedir [Dağhan vd., 2012]. Doğada yeşil aksamında normal bitkiden daha fazla metal biriktiren ve hiperakümülyatör adı verilen bitkiler bulunmaktadır. Hiperakümülyatör bitkiler, genellikle yavaş büyümekte ya da oldukça az biyokütle üretmektedir. Kadmiyum, Pb ve Zn gibi çoklu metal birikimine olanak sağlayan yağlı tohumlu bitkilerin metal biriktirme mekanizmasına sahip olan hiperakümülyatör bitkiler halen araştırılmamıştır.

Bu tez kapsamında yağ oranı, verim, endüstriyel değer, sulama, gübre gibi kültürel ihtiyaçları vs. özellikleri dikkate alınarak yağlı tohumlu bitkilerden aspir ve yabani hint yağı bitkileri model olarak tercih edilmiştir. Fitoekstraksiyon sonrası bu iki bitkinin biyokütlesinden toksik ağır metallerin elektrokimyasal yöntemle giderimi

ve geri kazanımı araştırılacaktır. Bu iki bitkinin tercih nedeni hızlı büyümesi, kolay hasat edilebilir ve yüksek biyokütle ürettiği olması yanında danelerinden elde edilen yağın biyodizel hammaddesi olmasıdır.

Fitoekstraksiyon işleminden sonra kirlenmiş bitki biyokütlesinin değerlendirilmesinde kompostlama, sıkıştırma, yakma, kül haline getirme, piroliz, doğrudan depolama gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılacak olan elektrokimyasal yöntem, bu yöntemlere alternatif olarak önerilecek bir yöntemdir.

Elektrokimyasal arıtım yönteminin kimyasal yöntemlerden en önemli farkı işlem sonrası atık miktarının artmamasıdır. Bu yönüyle elektrokimyasal arıtım yöntemi ideal yöntemlerden biridir. Bu yöntem genellikle oda sıcaklığı koşullarında kirlenmelerin seçimli ayrılmasına ve geri kazanımına olanak sağlar. Reaksiyonlar ise uygulanacak potansiyel farkla ya da akım yolu ile kontrol edilebilir [Körbahti, vd., 2003].

Kadmiyum, Pb, Zn elementlerinin sanayide kullanım alanları oldukça yaygın olup genellikle Cd, stabilizer olarak plastik ve sentetik elyaf sanayisinde, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanılmaktadır. Kurşun oksitinin çelik konstrüksiyonlarda kullanılması korozyonun önüne geçmektedir. Çinko metal olarak çoğunlukla galvanizlemede, çinko oksitler ise yağlı boya ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Metallerin bu kullanım alanlarına sahip olması metal geri kazanımında elektrokimyasal yöntemin kullanılmasına öncü olmaktadır.

Elektrokimyasal yöntem ile çoklu metal içeren ve tehlikeli atık sınıfındaki bitki biyokütlesinin “sıfır atık” prensibini karşılaması ve ekonomik değeri yüksek metallerin geri kazanılmasına olanak sağlanacak olması, tez çalışmasına özgün değer katmaktadır. Bu tez çalışmasında öncelikle çoklu metallerle (Cd, Zn ve Pb) kirlenmiş saksı toprağında yabani hint yağı (*Ricinus cominunus*) ve aspir (*Carthamus tinctorius*) bitkilerinin fitoremediasyon amacıyla yetiştirilmesi, daha sonra ağır metalleri bünyesinde biriktiren bitkilerin elektrokimyasal yöntemle giderimi ve geri

kazanımı amaçlanmıştır. Böylece bitki biyokütlesinde biriken ağır metallerin kimyasal ekstraksiyonla iyonik forma alınması, ardından da iyonik formdan elektrokimyasal yöntemlerle metalik forma dönüştürülmesi hedeflenmektedir. Böylece fitoremediasyon sonrası atık bitki biyokütlesi artırılarak tehlikesiz atık sınıfına dahil olabilecektir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. AĞIR METALLER

Metaller "elektriği iletebilen, metalik parlaklığa sahip olanlar, katyon formdakiler, dövülebilir ve işlenebilirler, bazik oksitlere sahip elementler" şeklinde kimyasal olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre periyodik çizelgedeki bir çok element metal olarak tanımlanabilmektedir. Bu yüzden, metallerin bireysel özelliklerini ve güvenle kullanımını dikkate almak için metalleri tanımlamaya ihtiyaç vardır [Duffus, 2002].

Ağır Metal

Periyodik cetvelde üç ve daha yukarı periyotlarda sınıflandırılan metaller “ ağır metal” olarak nitelendirilmektedir. Çevresel sorunlar meydana geldiğinde ağır metal terimi daha sık karşımıza çıkmakta ve yüksek yoğunluğa sahip metaller düşük derişimlere sahip olsalar bile bu metaller toksik ya da zehirleyici metal olarak tanımlanmaktadır. Bu kaniya ağır metallerin diğer metallerle kıyaslandığında canlı bünyesindeki birikimini zamanla daha da arttırması ve bu durumun canlı organizmayı olumsuz yönde etkilemesi sonucunda varılmıştır. Ağır metallerin gerçek tanımı, özgül ağırlıkları 5 g/cm^3 ten yüksek olan metaller için ifade edilmektedir. Ağır metal grubunda Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Hg ve Zn elementlerinde içinde bulunduğu 60'dan fazla metal bulunmaktadır. Bu elementler silikatlar içerisinde ya da yer kürede çoğunlukla karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşikler halinde bulunabilmektedirler. Metallerin özgül ağırlık değerinden yola çıkarak ekolojik sistem üzerinde bıraktıkları etkileri ifade edilip sınıflandırılmaya çalışılsa da esasında metallerin özgül ağırlıkları ekolojik sistem üzerinde bıraktıkları biyolojik etkilerini ifade etmek için yeterli değildir. Örneğin, özgül ağırlığı sırasıyla $3,65 \text{ g/cm}^3$ ve $4,51 \text{ g/cm}^3$ olan baryum (Ba) ve titanyum (Ti) elementlerinin biyolojik sistem içerisinde Cd ($8,65 \text{ g/cm}^3$), Pb ($11,34 \text{ g/cm}^3$) veya lantanit grubu metallerinden ($5,25 - 9,84 \text{ g/cm}^3$) daha farklı etkiye sahip olduğu kesindir.

Esasında bir elementin özgül ağırlığını periyodik tablodaki grup ve bulunduğu gruptaki sıra yeri ifade ederken kimyasal özellikleri, elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistemde yarattıkları biyolojik etkilerden bahsedilmesi durumunda metallerin periyodik tabloda dizildiği grup ve bu grubun özelliğinin üzerinde durulması, daha mantıklı olacaktır [Kahvecioğlu vd., 2003].

Toksik Metal

Ağır metal anlamında kullanılan toksik metaller, vücutta işlevi bilinmeyen mineral gruplarını oluşturmaktadır. Esasında bitki, hayvan ve insan vücudu için oldukça zararlıdır. Endüstriyel faaliyetler, gaz temizleyicileri kullanılmadan fosil yakıtların yakılması, atık maddelerin yakılmasının dünya çapında yanlış uygulanmasından dolayı insanoğlu tarihten bugüne kadar yüksek oranda bu metallere maruz kalmıştır. Toksik metaller yaşlanma, hastalık ve hatta genetik bozuklukların önemli bir nedeni haline gelmiştir [Wilson, 2015]. Metallerin toksiklik derecesi metalden metale ve organizmadan organizmaya değişmektedir. Toksikite söz konusu bazı türler için doz – etki eğrisi referans olarak tanımlanabilmektedir.

2.1.1. Bitkilerde Ağır Metal Kirliliği

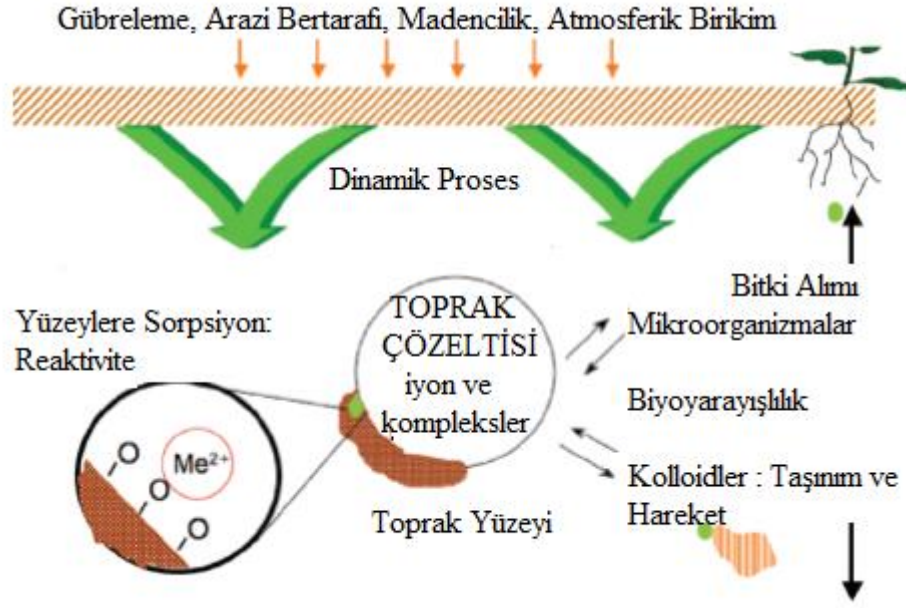
Ağır metallerin bitki bünyesinde bıraktığı toksik etki, metalin ve bitkinin türüne, ağır metal toleransına ve maruz kalma süresine göre değişim göstermektedir. [Topdemir vd., 2015]. Ağır metallerin bitki dokularında yüksek oranda biriktirildiği durumlarda çimlenme, nükleik asit yapısı, klorofil sentezi, mineral beslenme, transpirasyon, fotosentez ve enzim aktivitesi üzerinde bıraktıkları olumsuz etkilerinin yanı sıra membranlarda hasar, su ilişkisinin ve hormon dengesinin bozulması gibi durumlar karşımıza çıkmaktadır. Ağır metale maruz kalan bitkilerin hücre büyümesi ve uzaması durur, organelleri parçalanır, klorofil sentezinde ve bitkilerin kök ve sürgün büyümelerinde azalma, kökte incelme, genç yapraklarda kıvrılma ve kloroz

(sararma) görülür. Artan Zn derişimleri mitoz bölünmenin önüne geçerken hücrelerin ligninleşmesini sağlayıp kök ve yeşil aksamının büyümesini engeller.

Hücre turgorunun ve hücre duvarı stabilitesinin ağır metallerce olumsuz etkilenmesi, ve bu metallerin stoma hareketlerini ve yaprak alanını azaltması sebebiyle bitki su rejimi etkilenir. Bunun yanı sıra köklerin ağır metalleri tutması ve kök gelişimini azaltması sebebiyle bitkilerin katyon ve anyon alımını azaltarak besin alımını olumsuz yönde etkilemektedir.

Civa, Zn, Ni, Co, Pb ve Cd gibi ağır metal iyonları elmanın polen çimlenmesini ve polen tüpü uzamasının önüne geçmektedir [Yücedağ ve Kaya, 2016].

Sparks [2005] tarafından bildirildiği gibi metallerin bitki kök bölgesinde izledikleri biyojeokimyasal yollar ve süreçleri Şekil 2.1.'de verilmiştir. Bitki kök bölgesinde (rizosfer) toprak katı fazından çözeltiye geçen iyonların bitki tarafından alınması ya da topraktan yıkanması sözkonusudur. Toprakta kuvvetli bağ yapmış ve nispeten alkalın durumdaki tekstürlerde bitkiye geçiş bazen çok zor bazense mümkün olmamaktadır.



Me: Metal ● Metal iyonu ● Toprak partikülleri Koll●idler

Şekil 2.2. Metallerin bitki kök bölgesinde izledikleri biyojeokimyasal yollar ve süreçleri [Sparks, 2005]

Toprakta ve sulama suyunda bulunan elementler birbirlerinin alımını engelleyebilirler bu duruma antagonistik etki (bitki besin elementlerinin birbirinin yerine bağlanarak diğerinin alınmasını engelleme veya azaltması durumu) denir. Neticede yine bitki bu durumdan olumsuz etkilenmektedir. Örneğin Mn aşırı miktarda mevcut ise Fe alımı olumsuz etkilenir ve klorofil sentezinde görev alan ve eksikliğinde kloroz görülen Fe elementi toprakta yeterli miktarda bulunsa dahi özellikle yüksek pH seviyelerine sahip alkalın topraklarda bitkiye nüfuz edememektedir. Bunun neticesinde de bitkide klorozis denilen sararma ve gelişme geriliği görülür.

Yüksek Fe oranlarında ise bitkide nekrozlarla sürgün gerilemesiyle kendini gösteren ve aşırı gübrenme sonucu oluşmuş yanma denilen duruma benzer semptomlar görülür. Kahverengi lekeler ve taze sürgünlerde sararma, cılız bitki gelişimi meydana gelir. Sağlıklı bitkilere nazaran daha küçük kalmış, kısımları yeterince oluşmamış bitkiler teşekkül eder ve topraktaki bu sağlıksız durumun devam etmesi durumunda ise bitki yaşamını sürdürmez. Özellikle maden ocakları ve

çevresinde çok daha az (flora) bitkisel yaşama alanı görülmesinin en önemli sebeplerinden birisi de bu durumdur. İz elementler bitkilerde çeşitli görevleri yerine getirirler. Bunlar; sağlıklı bitki büyümesi ve gelişmesi, kusursuz tozlaşma veya dölleme, sağlıklı ve bol miktarda genetik materyal veya tohum üretimi, çevresel faktörlere ve ekstrem durumlara dayanıklılığı mümkün olan en üst seviyede bitki aksamı ve meyve oluşumu sayılabilir. Bunların yanı sıra bitkide çeşitli metabolik faaliyetlerde rol almaktadırlar. Toprağın pH'ına göre iz elementlerin yayarışlılığı da değişiklik gösterebilmektedir. Buna örnek olarak iz elementlerin tuzlu ve alkali ortamlarda yetiştirilmesi bitkiler üzerinde olumlu yayarışlılık göstermektedir. Topraktaki farklı koşullar sebebiyle iz elementlerin bitkiye yayarışlı etkisi olamayabilir, bunu sağlamak için iz elementlerin en uygun birleşim ve şelatlı formlarda bitkiye yapraktan ya da topraktan uygulanması gerekmektedir. İz element eksiklikleri kendini bitkide kloroz, yaprak şekil bozukluğu, çeşitli nekrozlar, kahverengimsi sarımsı lekeler ya da kuruma gibi farklı şekillerde belli etmektedir. Bitki gelişim ve büyüme hızı düşer, verim ve kalite bu durumdan olumsuz yönde etkilenir. İz element eksikliğine hassasiyet gösteren bitkiler tarla bitkileri, süs bitkileri, meyve ağaçları ve sebzelerdir. Çünkü yaşamsal fonksiyonlarını eksiksiz yürütebilmeleri için topraktan fazla miktarda iz element kaldırarak bünyelerinde depolamaları gerekmektedir.

Bitkiler, kendi gelişimi, büyümesi ve hayati faaliyetlerini gerçekleştirmek için gerekli makro ve mikro besin elementlerini gerek havadan gerekse de yetiştirildiği ortamdan alır. Onaltı element bitkiler için mutlaka gereklidir, 6 element ise bazı bitki ya da bazı faaliyetler için gerekli olabilmektedir. Kaynağı doğada en fazla bulunan bu elementlerin kaynağı karbon (C) atomu için genellikle havadan CO₂ formunda, hidrojen (H) atomu sudan, az oranda da havadan alırken oksijen (O) atomu hem havadan hem sudan almakta; azot (N) ve diğer elementlerin de neredeyse tümü su ve topraktan alınmaktadır [Özyürek, 2016]. Ağır metaller belirli limit değerlerde toprakta tolere edilebilen ve bitkiler için gerekli olan elementlerdir (Çizelge 2.1). Ancak bu değerlerin üzerinde olduklarında ise canlılar açısından bir tehdit oluşturmaya başlamaktadır. [Chibuike ve Obiora, 2014]. Ağır metallerden Cd, Pb ve Zn'nun bitki toksisitesine etkisi Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Ağır metal toksisitesinin bitkiler üzerindeki etkisi

Ağır Metal	Bitki	Bitki Üzerindeki Etkisi
Cd	Buğday (<i>Triticum</i> sp.)	Tohum çimlenmesinde, bitki besin içeriğinde, sürgün ve kök uzunluğunda azalma
	Garlic (<i>Allium sativum</i>)	Cd akümüasyonu ile sürgün gelişiminde azalma
	Maize (<i>Zea mays</i>)	Sürgün gelişiminde azalma, kök gelişiminde azalma
Pb	Mısır (<i>Zea mays</i>)	Çimlenme yüzdesinde azalma, bitki biyokütlesinde azalma, bitki protein içeriğinde azalma
	Portia Ağacı(<i>Thespesia populnea</i>)	Yaprak sayısından ve genişliğinde azalma, bitki boyunda azalma, bitki biyokütlesinde azalma
	Yulaf (<i>Avena sativa</i>)	CO ₂ fiksasyonunu etkileyen enzim aktivitesinin azalması
Zn	Küme Fasülyesi (<i>Cyamopsis tetragonoloba</i>)	Çimlenme yüzdesinde azalma, bitki biyokütlesinde ve uzunluğunda azalma, şeker, nişasta, aminoasit, klorofil, karotenoid içeriğinde azalma
	Bezelye (<i>Pisum sativum</i>)	Klorofil içeriğinde azalma, kloroplast yapısında değişiklik, fotosistem aktivitesinde azalma, bitki gelişiminde azalma
	Kara Çayır (<i>Lolium perenne</i>)	Bitki yapraklarında Zn birikimi, büyümede azalma, bitki besin içeriğinde azalma, fotosentetik enerji dönüşüm veriminde azalma

2.1.2. Toprakta Ağır Metal Kirliliği

Toprakta ağır metal kirliliği sanayileşmiş dünyanın en önemli sorunlarından biridir. Ağır metal kirliliği sadece bitki kalitesini ve verimini olumsuz yönde etkilemez aynı zamanda mikrobiyal topluluğunun aktivitesini, boyutunu ve bileşimini etkilemektedir. Bu nedenle ağır metaller toprak kirliliğinin en büyük kaynağı olarak kabul edilir. Toprakta ağır metal kirliliğine neden olan metallerin başında Cu, Ni, Cd, Zn, Cr ve Pb gelmektedir. Ağır metallerin toprağın biyolojik ve biyokimyasal özellikleri üzerindeki olumsuz etkileri belgelenmiştir. Toprağın organik madde miktarı, kil içeriği, pH gibi özellikleri, metallerin biyokimyasal ve biyolojik özellikleri üzerindeki etkisini önemli ölçüde belirler. Ağır metaller direk olarak enzimleri sentezleyen mikrobiyal topluluğu ve toprağın enzimatik faaliyetlerini etkiler. Ağır metaller mikrobiyal süreçleri etkileyerek toprak biyotasına karşı toksik etki gösterirler ve toprak mikroorganizmaların sayısını ve aktivitesini azaltırlar. Bunun aksine, uzun süreli ağır metal etkisi, kontamine olmuş ekosistemlerin onarımında önemli rol oynayan arbüsküler mikoriza funguslarda olduğu gibi bakteriyel topluluk toleransını arttırabilir [Khan, 2006].

Farklı kimyasal özellikleri ve toksisitelerine göre sınıflandırılan Cr, toprakta Cr (III) ve Cr (VI) formunda yaygın olarak bulunmaktadır. Krom (VI) güçlü bir oksitleyicidir ve oldukça toksiktir oysa Cr (III) tehlikeli olmayan bir mikro besin elementidir ve Cr (VI)'ten 10-100 kat daha az toksiktir. Krom (VI)'un toprak mikrobiyal popülasyonun yapısını değiştirdiği tespit edilmiştir ve yüksek derişimlerde mikrobiyal hücre metabolizması üzerinde zararlı etkilere neden olduğu bilinmektedir [Asri ve Sönmez, 2006].

Igwe vd., [2005] ağır metallerin toprak mikroorganizmaları üzerinde toksik etki göstereceğini dolayısıyla toprak mikrobiyal topluluğunun genel aktivitesi ve popülasyon büyüklüğünün ve çeşitliliğindeki değişikliğinin ağır metal kirliliği (Cr, Zn and Cd) toprak metabolizması etkilemesiyle meydana geldiğini tespit etmiştir. Kurşun kirliliğinin toprakta meydana getirdiği küçük bir değişiklik bile toprak mikrobiyal profilinde gözlemlenmiştir.

2.1.3. Ağır Metallerin İnsanlara Etkisi

Sistemlerde genel bir işleyiş söz konusudur, bu işleyişe genel olarak metabolizma denilmektedir. Metabolizmalar içerisinde meydana gelen reaksiyonların sonucunda ortaya çıkan yıkım ürünleri, toksinler, serbest oksijen radikalleri vücudun arınma mekanizmalarında öğütülerek organizmayı temizlemeye çalışmaktadır.

Vücudumuz detoks mekanizmalarını vücudumuz oldukça iyi uygular. Fakat petrokimya sanayisinin gelişimiyle, doğal yaşamın ağır metal ve toksinlerle zehirlenmesi neticesinde insan bünyesinde tahammül edemeyeceği kadar güçlü toksinlere maruz kalmaktadır.

Epstein [1972], yapmış olduğu çalışmaya göre canlılar; bünyelerinde yapısal ve düzenleyici element gereksiniminden dolayı toprak minarellerinin büyük bir kısmına, iz element olarak bazı ağır metallere ihtiyaç duyarlar. Normal şartlar altında bünyemizde doğal olarak bulunan bazı metallere ihtiyacımız olup sağlığımıza yararları vardır. Normal olarak metallerin vücutta bulunma oranları kararlı halde ve oldukça düşüktür. Bu oran normalden daha fazla yükseldiğinde ise toksik etki yaratmaya başlar. Ağır metaller genellikle sert mineral yapıdadırlar. Ayrıca ağır metaller iz element olarak bitki besin maddesi durumundadırlar. Bu şekildeki elementlere mikro bitki besin elementleri denilir. Mikro bitki besin elementleri, bitki büyümesinde kullanılan ve toprakta iz miktarda bulunan elementlerdir. Bu çoğu mikro bitki besin elementleri insan, hayvan ve bitkiler için toksik olabilir. Mikro bitki besin elementlerinin birkaçı da ağır metallerin arasındadır. Çünkü insan ve hayvanlar için toksik olabilirler. Biyokattaki yedi mikro bitki besin elementi B, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni ve Zn'dur. Epstein'e göre mikro bitki besin elementleri bitki, hayvan veya insan büyümesinde az miktarda ihtiyaç duyulan temel iz elementlerdir. Bu sekiz mikro bitki besin elementleri: B, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se ve Zn'dir. Sodyum, P, K, Ca, Mg gibi elementler makro bitki besin elementi olarak belirtilir çünkü bitkiler tarafından büyük miktarlarda ihtiyaç duyulurlar. Kobalt, I, Cu, Fe, Mn, Mo, Se ve Zn hayvan beslenmesi için temel iz elementlerdir.

İnsanlar, hayvanlar ve bitkileri doğrudan etkileyen en önemli sektör hiç şüphesiz tarım sektörüdür. Tarımda kullanılan girdiler ve bitkiler tarafından kullanılan tüm ürünler dolaylı yollardan insanlara ve hayvanlara kadar ulaşabilmektedir. Bu yüzden tarımda kullanılan suyun, toprağın, gübre ve tohumun sağlıklı olmasına hastalıklardan ve toksinlerden arî olmasına gayret göstermemiz gerekmektedir. Atık sulara insan endokrin sistemini bozabilecek maddeler (doğum kontrol ilaçları- estradiol bileşikleri, bitki östrojenleri, böcek ilaçları, bifenoller ve ağır metaller gibi endüstriyel kimyasallar) ve tıbbi ilaç atıkları (analjezikler, kafein, kolesterol ilaçları, antidepresanlar) gibi kirleticiler karışabilmektedirler. En önemlisi yüzey ve yeraltı su kaynağına karıştığı tespit edilen toksik maddeler içme sularının insanlar tarafından kullanılmasıyla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyecektir. Örneğin kısırlık, sakat doğumlar ve sinir sistemi tahribatı neticesinde görsel işitsel duylarda ve reflekslerde azalma görülebilmektedir. Artımdan geçmiş atık suların, kontrollü bir şekilde sulama amaçlı kullanılmasıyla bu zararlı maddelerin de temiz su kaynaklarına karışması engellenmiş olacaktır. Marul ve diğer bazı bitkilerin temiz su ve atık su ile sulanan alanlardaki metal içeriğinin araştırıldığı başka bir çalışmada, atık su ile sulanan bitkilerde Zn oranının normalden çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Alg ve yüksek bitkilerde ağır metallerin neden olduğu zehir etkisinden dolayı bitkiler açısından mutlak gerekli olan temel elementlerin alınmadığı bu sebeple enzimlerin kimyasal yapılarının bozulduğu ve bütünlüğünü kaybederek bağların kopması neticesinde inhibe edildikleri görülmüştür.

Bilim adamları tarafından yürütülen bir takım araştırmalar neticesinde insanın besinlerle alabileceği ağır metal miktarlarına karşı tolerans limit değerleri belirlenmiştir. Buna araştırmalar sonucunda; Fe değeri erkeklerde ve kadınlarda sırasıyla 10 mg ve 18 mg, Zn değeri 15 mg, Mn için 2,5-5 mg, Cu için 2-3 mg günlük alım miktarı olarak önerilmektedir.

Ağır metallerin toprakta bulunabileceği doğal miktarlarının sınır değerleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır.

Epstein [1972], ağır metaller içerisinde en sık karşılaştığımız toksikolojik ve klinik öneme sahip metalin kurşun olduğunu savunmaktadır. Döküm işletmeleri, batarya, pil ve akü fabrikaları, hurda tersaneleri gibi kurşun içeren metallerin veya boyaların yüksek derecelere kadar ısıtıldığı yerlerde kurşun maruziyetine rastlanılmaktadır.

Kurşunun böbrek tübül hücrelerinde yavaş yavaş birikerek proksimal tübülde hasara neden olmasıyla idrarda şeker, protein kaçığına rastlanılır. Bu hastalık bulunanlarda çoğunlukla hipertansiyona rastlanmakta ve serum ürik asit düzeyinde artış göstermesi ve böbrek fonksiyonlarında önemli boyutlarda kayıp görülür. Tedavi sürecinde ise maruziyetin giderilmesi için idrardan Pb atılımını artırması amacıyla bir şelat (kalsiyum disodyum etilendiaminteraasetik asit) EDTA kullanılmaktadır. Topraklardaki kurşunun bir kısmı doğal jeolojik kaynaklı olmasına karşın diğer topraklar insanlarca kirletilmiştir (kurşunlu benzin, boyalar ve emisyon kaynakları). Benzindeki organik kurşun katkı maddelerinin kullanımı yeryüzü topraklarının kirlenmesindeki en önemli kaynaklardır.

Kartal vd., [2004]'a göre Zn ve Zn tuzlarından kaynaklanan zehirlenme olayları ender görülmektedir. Besin kaplarından aşınma suretiyle Zn çözünmesi sonucu kirlenen besin maddesinin tüketilmesi şeklinde toksin seviyelere maruz kalılabileceği görülmüştür. Ayrıca mesleki şartlar sebebiyle Zn ya da ZnO tozunun solunmasıyla zehirlenme meydana gelebilmektedir. İlerleyen zamanlarda ZnO buharı solunumunun artmasıyla (en yüksek sınırı 5 mg/m³) “Çinko-Ateşi” olarak adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve belirtiler yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde temiz hava ile tedavi edilen hastalarda kendiliğinden kaybolmaktadır. Akut zehirlenme semptomları ise sindirim sisteminde bozukluklar, mide bulantısı, ishal ve karın ağrısı olarak kendini göstermektedir. Yüksek oranda Zn alındığında, çeşitli belirtilerle motor kas ve sinirlerde kendini gösterir.

Kahvecioğlu vd., [2003] ağır metallerin insanlara bulaşma yollarını ve insanlar üzerindeki yol açtıkları hasarlar üzerine bir çalışma yürütmüştür. Ağır metaller endüstriyel faaliyetler sonucunda hava, toprak ve su gibi çevresel ortamlara

yayılan besin zinciri yoluyla ya da havadan aerosol olarak solunmaları sonucunda canlıların bünyesine ulaşmak suretiyle etkili olabilirler. Yaşamsal olarak tanımlananların bünyesinde belirli bir oranda bulunmaları gereklidir. Eksikliklerinde de insanlar ve diğer canlılar yine metabolizmaya bağlı sorunlarla karşılaşır. Ancak aşırı dozda insan sağlığı olumsuz etkilenir. Örneğin Pb elementi, insan metabolizması ve ekolojik sistemde bıraktıkları zararlı etkilerden söz konusu olduğunda birinci sırada yer almaktadırlar.

Asri ve Sönmez [2007] ağır metal toksisitesinin bitki metabolizması üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda ise toksik seviyelerdeki ağır metallerin vücutta yığılması neticesinde, birçok sağlık bozukluğu görülebildiği sonucuna varmışlardır.

Jianlong ve Can [2006] ağır metallerin kolaylıkla parçalanıp alt bileşiklerine ayrılamaması ile oluşan toksisitenin, aslında çok uzun zamanlardan beri doğada var olduğu sonucuna varmışlardır. Bazı metaller tıpkı Hg ağır metalinde olduğu üzere az toksik olsalar da biyoakümüle olma özelliklerinden dolayı doğada birikerek daha toksik özellik göstermektedirler. Doğal yollarla besin zincirine katılan ağır metaller en sonunda insanları etkilemektedir. Ağır metaller sadece atom değerliliği ve metalin türü olarak değişebilirler ve herhangi bir şekilde herhangi bir metotla bir diğer metale indirgenmezler. Ağır metaller düşük derişimlerde 1-10 (mg/kg) toksin özellik gösterebilirler. Bazı güçlü metal iyonları ise Hg ve Cd gibi 0,001- 0,1 mg/kg gibi çok düşük derişimlerde dahi toksik olabilmektedirler. Yani doğadaki çoğu ağır maetal hem toksikolojik özellikleri hem de doğal reaksiyonları sonucu elemine edilemezken veya çok zor tolere edilebilirken bazen oksitli bileşikleri daha zehirli formlarda olabilmektedir [Özyürek, 2016].

2.2. AĞIR METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ARITIM YÖNTEMLERİ

Toprak kirliliği kontrol yöntemleri

Mulligan (1995) tarafından kirlenmiş topraklar için dört olası yönetim seçeneği önerilmektedir.

- 1- Kirleticiyi olduğu şekliyle bırakmak, o bölgenin kullanımını yasaklamak.
- 2- Kirleticiyi bölge içinde immobilize etmek ve bölgeyi sürekli izleyerek diğer bölgelere geçişi kontrol altında tutmak.
- 3- Kirlenmiş toprağı uzaklaştırarak özel bir bertaraf sahasında depolamak.
- 4- Toprağı bölge içinde yani yerinde (*in situ*) veya bölge dışında temizlemek (*ex situ*).

Topraktan kirleticilerin uzaklaştırılarak temizlenmesi, özellikle kısıtlı bir kaynak olan toprağın yeniden kullanılabilme durumu düşünüldüğünde ekonomik açıdan önemli bir alternatiftir. Toprak arıtımı için kimyasal, termal, biyolojik ve fiziksel proseslerin içinde bulunduğu bir çok yöntem vardır. Uygun toprak arıtım yönteminin bölgenin karakteristik yapısı, giderilecek kirleticinin tipi, derişimi ve kontamine olmuş arazinin daha sonra kullanım amacına bağlı olarak seçilmesi gerekmektedir. Kirlenmiş bölgelerin kazılarak, izole edilerek ve arıtılmış toprağın yerine doldurulmasıyla temizlenmesi gerçekleşir.

2.2.1. İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri

Topraktaki kirleticilerin hareket yeteneğini düşürmek ve atığın toprak içerisindeki geçirgenliğinin 1.10^{-7} m/s seviyesinin altına indirilmesi için izolasyon ve immobilizasyon teknolojileri kullanılmaktadır.

Kil, çimento, uçucu kül, fırın cürufu, Fe/Mn oksitleri, kalsiyum karbonat, odun kömürü, zeolit gibi inorganik bağlayıcılar (Çizelge 2.2) ve zift, kompost, gübre

gibi organik sabitleyiciler (Çizelge 2.3) bu yöntemde kullanılabilirler [Wuana and Okieimen, 2011].

Çizelge 2. 2. Ağır metal immobilizasyonu için kullanılan organik maddeler

Materyal	İmmobilize Edilen Ağır Metaller
Bark kereste atıkları (Kereste endüstrisi)	Cd, Pb, Hg, Cu
Kitosan (Yengeç eti konserve endüstrisi)	Cd, Cr, Hg
Küspe (Şeker fabrikası)	Pb
Sığır Gübresi (Sığır çiftliği)	Cd
Tavuk Gübresi (Tavuk Çiftliği)	Cu, Pb, Zn, Cd
Pirinç Kabuğu (Pirinç İşleme)	Cd, Cr, Pb
Atık Çamur	Cd
Yapraklar	Cr, Cd
Saman	Cd, Cr, Pb

Çizelge 2. 3 Ağır metal immobilizasyonu için kullanılan inorganik maddeler

Materyal	İmmobilize Edilen Ağır Metaller
Kireç (Kireç Fabrikası)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn,
Fosfat Tuzu (Gübre Üretim Tesisi)	Pb, Zn, Cu, Cd
Hidroksiapatit (Fosforit)	Zn, Pb, Cu, Cd
Uçucu Kül (Termik Santral)	Cd, Pb, Cu, Zn, Cr
Cüruf (Termik Santral)	Cd, Pb, Zn, Cr
Portland Çimento (Çimento Fabrikası)	Cr, Cu, Zn, Pb
Bentonit	Pb

Fiziksel bariyerlerin yapımında kullanılan çimento, çelik, harç duvarları ve bentonitler kirlenmiş bölgenin üzerini kaplayarak ve kirleticinin toprak profilinde yatay ve düşey yöndeki hareketini sınırlaması için kullanılmaktadırlar.

Solidifikasyon/ stabilizasyon (S/S) teknolojileri fiziksel bariyerlere benzer şekilde kirlenmiş araziden ziyade kontaminasyonu sağlayan kirleticinin tutulmasını sağlarlar. Solidifikasyon/ stabilizasyon teknolojilerinde, ek kimyasal madde uygulanması ve termal bazlı teknolojiler başta olmak üzere iki tür yaklaşım mevcuttur.

Solidifikasyon/ stabilizasyon uygulamaları, *ex situ* olarak toprağın kazılarak organik ya da inorganik bağlayıcı maddelerle belirli oranlarda karıştırılmasıyla veya kontamine olmuş bölgede açılan kuyulara pompalı basınç şeklinde bağlayıcı maddelerin karıştırılması şeklinde olmaktadır.

Maliyet faktörü düşünüldüğünde toprağın yerinde arıtımı tercih edilirken, bu metotta toprağa bağlayıcı malzemelerin karıştırılmasında çıkan problemler sebebiyle toprağın kazılarak arıtılması daha uygundur. Küçük boyutlu pilot tesislerinde 100 ton/gün toprak arıtılırken daha büyük tesislerde 500-100 ton/gün toprak stabilize edilir.

Bir diğer S/S teknolojisi olan vitrifikasyon yani camlaştırma ise termal enerjiye dayalıdır ve toprakların ısıtılarak eritilmesinin sağlanması için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Büyük ölçekli elektrotlar toprağın içine yerleştirilerek toprak eritilir ve geri soğuduğunda sert, monolitik, kimyasal açıdan kararlı ve cama benzer bir yapıya dönüşmektedir.

2.2.1.1. İmmobilizasyonun veriminin ve kapasitesinin değerlendirilmesi

Saha uygulamalarının ve immobilizasyonun verimi ve kapasitesinin aşağıda verilen parametrelerle açıklanabilir:

$$E(\%) = \frac{M_o - M_e}{M_o} \times 100 \quad (2.1)$$

$$P = \frac{(M_o - M_e)}{m} V, \quad (2.2)$$

E = immobilizasyon ajanının verimi,

P = immobilizasyon ajanının kapasitesi,

M_e = immobilize edilen topraktaki metalin ekstrakte edilebilir derişimi (mg L^{-1}),

M_o = immobilizasyon öncesi metalin ekstrakte edilebilir ilk derişimi (mg L^{-1}),

V = metal tuz çözeltisinin hacmi (mg L^{-1}),

m = immobilizasyon ajanının kütlesi (g).

Kapasite (P) ve verim (E) yüksek değerleri metal immobilizasyonu saha çalışmalarında kullanılabilir. Kontamine olmuş toprakların sabitleme işleminden sonra biyolojik ve fizikokimyasal deneylerde dahil olmak üzere bir çok metot iyileştirme verimini arttırmak için kullanılabilir.

2.2.2. Toprak yıkama

Toprak yıkama esasında bir atık azaltma, hacim küçültme işlem prosesidir. Bu çalışma kazılan toprakta (*ex situ*) ya da yerinde (*in situ*) olarak yapılır. Toprak yıkama; (i) Kirlenmiş toprak partiküllerinin toplu toprak fraksiyonlarından ayrılır (fiziksel ayırma), (ii) Topraktaki kirleticiler sıvı kimyasallarla giderilir ve ekstraksiyonla geri kazanılır (kimyasal ekstraksiyon) ya da (iii) her ikisinin kombinasyonu şeklinde yapılabilir. Ayrılan kirleticiler daha sonra tehlikeli atık sahasına gönderilir (ya da kimyasal, termal, biyolojik proseslere tabii tutulur). Kirlenmiş topraklar giderilerek; (i) fraksiyon kalıntıları inert atık dolgusu olarak geri dönüştürülebilir, (ii) bir başka sahaya doldurulabilir ya da (iii) nispeten daha ucuz bir yöntem olarak tehlikesi madde olarak bertaraf edilebilir [Wuana ve Okieimen, 2012].

Arazi içi basınçlı yıkama

Bu işlemin amacı, yıkama çözeltilerinin zemine pomplayarak toprağın üst yüzeyinde ve gözeneklerinde bulunan kirtecinin mobilitesini arttırmak ve bir ileri noktadan ekstraksiyon kuyusunun içerisinden arazinin dışına doğru arıtılmasının sağlamaktır. Bu yöntemde kaynak seviyesinde kirleticilerin çözünürlüğünü ve mobilitesini arttırmak istenilen bir durumdur, bu sebeple toprak ve yeraltı su seviyesi iyileştirilmesinde etkili ve hızlı bir metot olarak düşünülmektedir

Yöntemin çoğunlukla kullanıldığı alanlar; yeraltı suyunda erime hızı yavaş olan ve yoğunluğu sudan fazla olan suya karışmayan tehlikeli kimyasallar (DNAPL) gibi düşük çözünürlükteki giderilmesinde kullanılır.

Arazi dışında toprak yıkama

Kirlenmiş toprağın *ex situ* olarak arazi dışında yıkanması prosesinde ilk işlem kazılmış toprağın hazırlanmasıdır. Bir sonraki işlem toprağın yıkanması işlemidir. Genel olarak toprak yıkama işlemi, yıkama, karıştırma, madde ayırımı ve durulama basamaklarından ibarettir.

Çözücü ekstraksiyon yöntemi ile yıkama

Topraktan kirleticilerin ekstrakte edilmesi işleminde asitten ziyade organik çözücülerin ekstraksiyon sıvısı olarak kullanılması işlemine çözücü ekstraksiyonu denir. Kirleticinin yapısına bağlı olarak çözücü ekstraksiyonu ile kirleticinin toprak bileşeninden ayrılması ve giderilmesi sağlanır. Atık matriksinde düşük çözünürlüğe sahip ve kirletici yapısı için yüksek çözücülüğe sahip olan çözücü ekstraksiyonların giderim veriminin yüksek olmasını sağlar.

2.2.3. Mekanik Ayırma Teknolojileri

Partikülün kirlilik seviyesi ve boyutuna bağlı olarak kontamine olmuş toprakların arıtımında kullanılan bir teknolojidir. Partikül büyüklüğü ve her fraksiyondaki kirlilik seviyesinin karakterizasyonu prosesin uygulanılabilirliğinin belirlenmesindeki en önemli parametrelerdendir. Partiküllerin ayrılması santrifüj gücüne bağlı olarak gravimetrik çöktürmeye dayalı akışkan yatak ayırıcılar, hidrosiklonlar, kirli partiküllerin farklı yüzey özelliklerine dayanan flotasyon ayırıcılar ve metallerin manyetik karakterlerine bağlı olarak manyetik ayırıcılar ile gerçekleştirilmektedir.

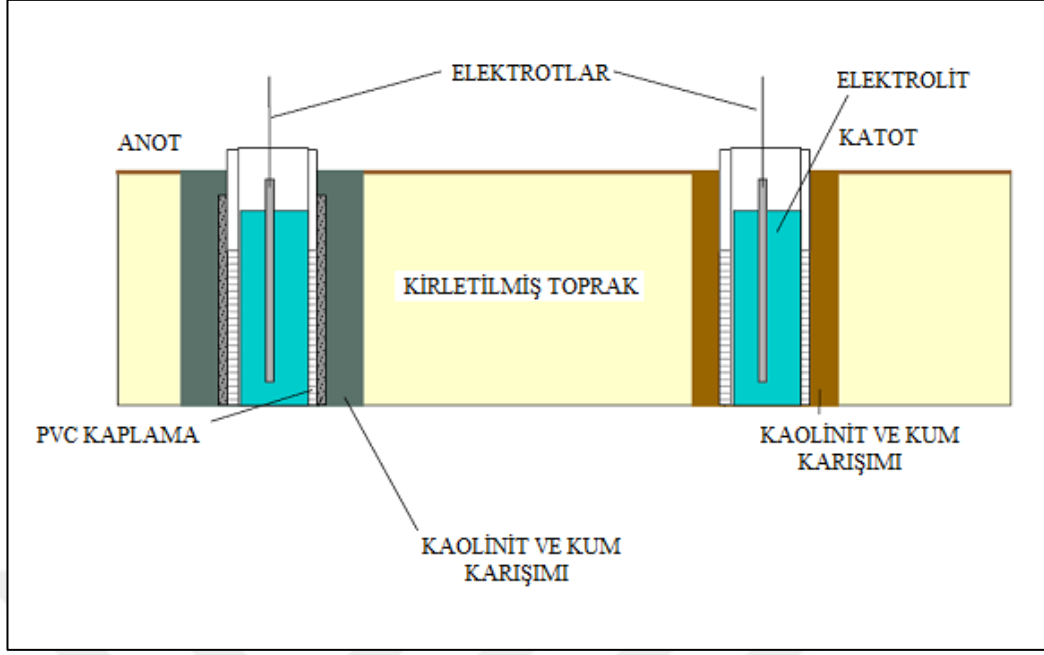
2.2.4. Pirometalurjik Teknolojiler

Pirometalurjik proseslerde kontamine olmuş topraklardan metalleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklıktaki fırınlar kullanılır. Yüksek oranda sıcaklık (200-700 °C) kirleticilere uygulanılarak metallerin buharlaşması sağlanır ve daha sonra metaller geri kazanılır ya da immobilize edilir. Pirometalurjik prosesler daha çok Hg gibi yüksek sıcaklıklarda metalik forma kolayca dönüşebilen metaller için uygundur.

Diğer metallerin (Pb, As, Cr ve Cd) eritilmesi için uniform bir besleme sağlayabilecek indirgeyici maddeler ile ön işlemlerin yapılması gerekebilir.

2.2.5. Elektrokinetik Teknolojiler

Toprağa yerleştirilen büyük elektrotların arasında düşük yoğunluklu akımın uygulanmasıyla kirletici yükler mobilize edilerek metallerle kontamine olmuş toprakların elektrokinetik arıtımı gerçekleşir. Toprağa uygulanan akım ile topraktaki yüklü iyonların harekete geçmesi elektromigrasyon, elektroosmoz, elektroforez ve elektroliz ile gerçekleşmektedir. Şekil 2.2’de tipik bir elektrokinetik arıtım işleminin şematik gösterimi çizilmiştir.



Şekil 2.3. Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokinetik yöntemle giderimi

İnce yapılı ve yüksek oranda geçirgen topraklardaki kirlenmelerin ekstrakte edilmesi işlemi için elektrokinetik teknolojilerin uygulanması oldukça etkilidir. Kirlenmenin elektrotlar arasındaki hareketinin yönü ve derecesi, kirlenmenin tipi, derinliği, toprağın yapısı ve arayüzey kimyasının da içinde bulunduğu bir çok etken ile belirlenir.

Elektrotlara gelen kirlenmeler elektroçöktürme (electrodeposition) ya da elektrot yüzeyinde kaplanarak ve elektrotların yakınındaki suyun dışarı yüzeye pompalanmasıyla ya da iyon değiştirici reçinelerinde uygulanmasıyla kontaminasyona neden olan kirlenmeler bölgeden uzaklaştırılacaktır. Elektrokinetik teknolojilerin en büyük avantajı, toprağın yerinde arıtımında (*in situ*) ve toprağın kazılarak arazi dışında uygulanmasında (*ex situ*) ekonomik bir proses olmasıdır. Toprak içerisinde iletken gözenek sıvısının bulunması bu yöntemin uygulanabilirliğini arttıracaktır.

2.2.6. Biyokimyasal Teknolojiler

Metallerin mikrobiyolojik ekstraksiyonunda kullanılacak yöntem sayısı oldukça azdır. Yükseltme/indirgenme reaksiyonları ve biyolojik sızma bu yöntemler arasındadır. Biyokimyasal teknolojiler hem yerinde arıtım hem de toprağın taşınarak arıtılması şeklinde uygulanmaktadır. Toprağın asidik koşullara getirilerek aerobik şartlarda sülfür bileşiklerinin *Thiobacillus sp.* ile indirgenmesiyle 15-55 °C aralığında biyolojik sızma gerçekleşir. Sızma işlemi Fe⁺²'nin Fe⁺³'e dönüştürülmesi şeklinde olduğu gibi metal sülfitlerinin oksitlenerek sülfürik asit oluşturması ve toprakta metal yerine protonların bağlanmasıyla metallerin desorbe edilmesi ile de gerçekleştirilir. Kirlenmiş toprakları üzerinde yapılan fizibilite çalışmaları *Thiobacilli*'nin kullanılabileceğini göstermiştir.

2.2.7. Fitoremediasyon Teknolojileri

Kadmiyum, Cu, Pb, Ni, Zn, Cd gibi metallerin *Polygonum sachalase*, *Thlaspi*, *Urtica*, *Chenopodium*, ve *Allyssim* gibi bitkiler tarafından bünyelerinde birikme yetenekleri vardır ve bu sebeple, bahsi geçen bitkilerin yetiştirilmesi kontamine olmuş toprakların arıtılmasında doğrudan uygulanacak bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon ve rizofiltrasyon teknolojileri fitoremediasyonun alt sınıflarıdır. Topraktaki metalleri kök ve sürgünlerine taşıyabilme yeteneğine sahip olan hiperakümülatör bitkiler fitoekstraksiyon teknolojilerinde kullanılmaktadır.

Hiperakümülatör bitkiler topraktaki metal derişiminden bağımsız olarak, yapraklarında kuru kütle bazında % 0,1'den fazla Ni, Co, Cu, Cr veya % 1 Zn ve Mn içeren bitkilerdir. Topraktaki metallerin hareketliliğine ve yayılabilirliğini kısıtlayan bitkilerin kullanımı ise fitostabilizasyon prosesi ile yapılmaktadır.

Rizofiltrasyon ise fitoremediasyonun bir diğer yöntemi olup metallerin sorpsiyonu yoluyla topraktan uzaklaştıran bitkilerin kullanımını içerir. Bu yöntem

atıksudaki metallerin bitki kökü yoluyla absorblanarak çökmesini içerir aynı zamanda toprak sızıntı sularında da uygulanılır [Kocaer ve Başkaya, 2003].

2.3. FİTOREMEDİASYONDA KULLANILAN YABANI HINT YAĞI (*RICINUS COMMUNIS*) VE ASPIR (*CARTHAMUS TINCTORIUS*) BİTKİLERİ

2.3.1. Yabani Hint Yağı (*Ricinus communis*) Bitkisinin Kullanım Alanları

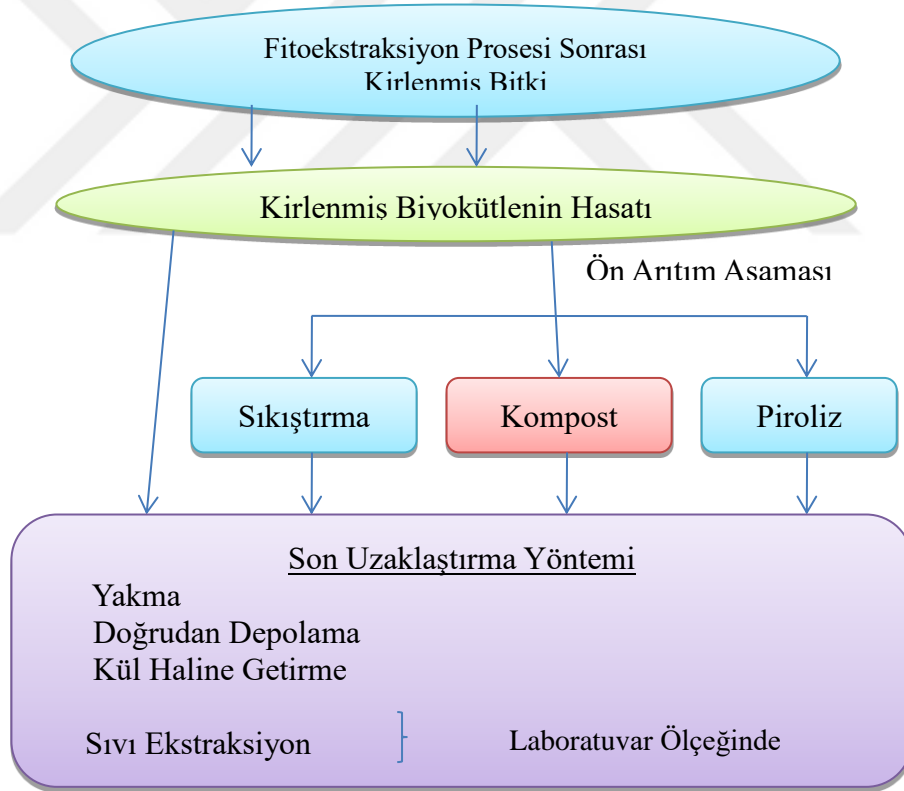
Yabani hint yağı Euphorbiacea familyasında yer alan Akdeniz iklim şartlarında doğal olarak ve kültür olarakta kumlu-killi, orta yapılı ve iyi drene olmuş topraklarda yetiştirilebilen bir bitkidir. Yaklaşık büyüme süreleri 140-180 gün civarındadır. Bu bitki bir çok tarım ve endüstri alanlarında kullanılmaktadır. Tohumundan risinolein denilen yağ elde edilip bu yağ biyodizel yapımında kullanılmaktadır. Çoğunlukla lastik ve kauçuk üretiminde doğal kaynak olarak kullanılmaktadır. Tıpta, tekstil endüstrilerinde, plastik yapımında, zararlı böcek ve sinek ilaçlarının yapımında kullanılır. Bunun yanı sıra kozmetik ürünlerde, sabun, mürekkep üretiminde kullanılmaktadır [Başalma ve Pashazadeh, 2011].

2.3.2. Aspir (*Carthamus tinctorius*)'in Kullanım Alanları

Aspir (*Carthamus tinctorius*), Asteraceae familyasının bir üyesidir. Çoğunlukla yaz sonu ekilen bir bitki türü olup yaklaşık boyu 50-100 cm civarındadır. Bu bitki genellikle yabani olarak yetişmekte ayrıca ekimi yapılarakta yetiştirilmektedir. Çiçekleri boya, ilaç, kozmetik ve gıda sektöründe kullanılmaktadır. Tohumlarından biyodizel üretimi ve doğmuş yağ asit oranı düşük, doymamış yağ asitleri oranının yüksek olması özelliğiyle batılı ülkelerde margarin, mayonez ve salata yağı olarak tüketilmektedir. Aspir tohumlarından elde edilen yağ, sabun, boya, vernik ve cila üretiminde kullanılmaktadır [Eryılmaz vd., 2014].

2.4. FİTOREMEDİASYON SONRASI BİTKİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ağır metallerce kirli topraklarda ekilen bitkiler fitoremediasyon sonrasında yüksek metal içeriğine sahip bitki atıklarına dönüşmekte ve bu da ikincil bir kirletici olarak adlandırılmaktadır. Bu sebeple bu yöntem sonrasında elde edilen bu bitki atıklarının değerlendirilmesi büyük bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sorun fitoremediasyon yönteminin nihai giderim yöntemi olarak düşünmemiz önüne geçmektedir. Fitoremediasyon sonrasında kontamine olmuş bitkilerin uzaklaştırma ve giderim işlemi için bitkiler yakılarak ya da depolanarak bertaraf edilmesiyle sağlanabilir. Fakat hasat edilen bitkinin doğrudan bertarafı bu atığın gübre olarak değerlendirilmesi ve metal geri kazanımı için çok daha önemlidir. Fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesinde önerilen teknikler Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesinde önerilen teknikler

Bazı araştırmacılar hasat sonrası oluşan biyokütlenin kompostlanabileceğini savunmuşlardır.

Hetland ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada kurşun ile kontamine olmuş toprakta ekilen bitkinin fitoekstraksiyonu sonucunda biyokütle 0,16 cm'den daha küçük boyutlara parçalanılarak sabit havalandırma ile 125 mL borosilikat şişe içerisinde iki saat süre ile kompostlanarak kuru kütle kaybında %25 oranı sağlanmıştır [Eke, 2010].

Piroliz, organik maddelerin yüksek sıcakta, oksijensiz ortamda termokimyasal olarak ayrışmasıdır. Biyokütlelerin pirolizi sonucunda üç ürün oluşmaktadır: çar (karbonca zengin katı ürün), gazlar, su buharı (oda sıcaklığında koyu kahve viskoz sıvısına yoğunur) [Sarwar ve Nasrullah, 2016].

Piroliz sonucu oluşan yan ürünler tehlikeli atık olarak değerlendirilebilir. Oluşan son ürünün tehlikeli atıklar için oluşturulmuş depolama sahalarına depolanması gerekmektedir.

Kompostlama, sıkıştırma ve piroliz gibi ön işlemleri ile kontamine olmuş bitki biyokütlesinin hacmi azaltılabileceği Çizelge 2.4' te gösterilmiştir [Eke, 2010].

.Çizelge 2. 4. Ön işlem metotlarının karşılaştırılması [Eke, 2010].

Proses	Atığın Taşınma Maliyeti (Euro/t/km)	Bölgenin Hazırlama Maliyeti (Euro/m ²)	Ürün Atığının Değerlendirme Maliyeti (Euro/t)	Proses Maliyeti (Euro /t)	Avantajları	Dezavantajları
Kompostlama	1-2	3-5	-	10-25	Hacmi ve su doygunluğu az	Oluşum süreci (2-3 ay),özel ekipman gereklidir,oluşan son ürün tehlikeli atık
Sıkıştırma	1-2	3-5	135	Mevcut değil	Hacmi az, metaller geri kazanılabilir	Özel ekipman gereklidir, oluşan son ürün tehlikeli atık (kalan biyokütle)
Piroliz	1-2	-	-	20-30	Önemli derecede hacmi az, son ürün yararlı	Oluşan son ürün tehlikeli atık (kok kömürü)

Çizelge 2. 5. Fitoremediasyon sonrası oluşan bitkilere uygulanabilecek proseslerin karşılaştırılması [Eke, 2010].

Proses	Atığın Taşınma Maliyeti (Euro/t/km)	Proses Maliyeti (Euro/t)	Avantajları	Dezavantajları
Yakma	1-2	180-220	Metal geri kazanımı ve biyokütle önemli derecede azalmakta	-
Tehlikeli Atık Depolama Alanında Doğrudan Depolama	1-2	135-1136	Zaman	Yüksek maliyet ve kirletilmiş biyokütlenin çok az miktarda azalmış olması
Küllendirme	1-2	Uygulanmamakta	Metal geri kazanımı ve biyokütle önemli derecede azalmakta	Teknolojisi bulunmamakta
Sıvı Ekstraksiyonu	1-2	Uygulanmamakta	Metal geri kazanımı	Teknolojisi bulunmamakta

2.4.1. Biyokütle Enerjisi ve Kaynakları

Biyokütle enerjiye dönüştürülebilir organik maddedir. Besin atıkları, enerji bitkileri, bitki atıkları, odun atıkları ve yan ürünleri ve hayvan gübresi biyokütlenin yaygın örneklerinden sayılabilir. Biyokütle kavramı, son birkaç yıldır çeşitli algler, evsel katı atıklar, yemek atıkları, bahçe atıkları, inşaat atıklarını da kapsayacak şekilde büyüdü [Bracmort, 2015].

2.4.1.1. Bitkisel kaynaklar

Ormanda 5-10 yıl arasında büyüyen ağaçlar ve sucul bitkiler, algler gibi enerji bitkileri bitkisel kaynaklardır. Şeker kamışı gibi bitkiler suyu ve karbondioksiti diğer bitkilerin yanı sıra daha iyi kullandığı için aynı zamanda kuraklığa karşı dayanıklı ve fotosentetik verimi yüksek olduğundan enerji bitkileri olarak kullanılmaktadırlar. Bunların yanı sıra Türkiye’de bitki atıkları, prina, ayçiçeği kabuğu gibi atıklar enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bitkisel kaynak olarak kullanılacak bitkilerin kuru biyokütlesindeki ısı değeri 3.800 ve 4.300 kcal/kg civarındadır. Odun ve bitki atıkları uzun yıllardır Türkiye’de ısınma amaçlı kullanılmış ve hala da kullanılmaktadırlar. Gelimiş ülkeler bitki biyokütlesinden elde edilen etil alkol, metil alkol ve fosil kökenli yakıtları, petrol ürünleri yerine kullanılmaktadırlar. Etonolun elde edildiği biyokütleler ;

- ❖ Şekerli bitkiler
- ❖ Nişastalı bitkiler
- ❖ Selülozlu bitkiler

Şekerli karbonhidratlarından etanol üretimi ardında kalan küspenin tekrar enerji hammadresi olarak kullanılması sağlanılabilmektedir. Nişastaların daha karışık bir yapıya sahiptirler bu sebeple şekerleşme süreci ile ortaya çıkan karbonhidratlar basit şeker formuna dönüşmektedir. Fakar buda ayrı bir proses ilavesini gerektirdiğinden kurulum ve işletme maliyetlerini artırmaktadır.

Selülozlu bitkilerin moleküler yapısı ve fermene edilme şekillerinden dolayı şekere dönüşümü diğerlerine göre daha kompleks ve alkol dönüşüm potansiyelleri azdır.

2.4.1.2. Hayvansal atıklar

Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu sonucunda biyogaz olarak kullanımı oldukça yaygındır. Atıklardan kompleks organikler önce asit bakterileri tarafından uçucu asitlere dönüştürülür ve daha sonrasında bu uçucu asitler metal bakterileri ile metana dönüştürülür. Bu dönüşüm sonucunda ortaya çıkan gazda % 55-70 oranında metan, az oranda H₂S, % 30-45 oranında karbondioksit ve hidrojen içerir. Oluşan biyogazın ısıl değeri karışımdaki metan oranı 1.900 ile 27.500 kJ/m³ arasında değişkenlik gösterir.

2.4.1.3. Şehir ve endüstri atıkları

Çöp deponi alanlarında ve evsel atıksu arıtma tesislerinde ortaya çıkan arıtma çamurlarından biyokimyasal faaliyetleri devam eden atıklar anaerobik organizmaların parçalanmasıyla metan gazına dönüştürülür ve çıkan gaz toplanılarak metan diğer bileşinlerinden ayrılır ve gaz jeneratöründen elektrik elde edilir. Elektrik üretiminin yanı sıra doğal gaz sistemlerinde ve araçlarda yakıt amaçlı kullanılabilir. Metanın gaz karışımından ayrılma işleminin pahalı olması sebebiyle çok fazla uygulanmamaktadır. Toplanan evsel atıkların bileşimine bağlı olarak genelinde % 35- 60 oranında metan, % 35-55 oranında karbondioksit, % 0-20 arasında da nitrojen oluşmaktadır. Depolama tesisindeki 1 metreküp gazın ısıl değeri ise 18- 27 MJ/m³ arasında değişmektedir.

2.4.2. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesi

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi aşamasında; ekonomik ve yenilenebilir kaynakların kullanımına dayalı olması, doğanın ekolojik dengesini bozmaması ve

çevre kirliliğine sebep olmaması gerekir. Atığın doğrudan yakılmasından ziyade piroliz ya da gazlaştırma prosesleri ile sıklıkla kullanılan yakıtlara dönüşümü sağlanılarak katı formdaki yakıttan sıvı ya da gaz yakıtlar üretilebilmektedir. Bu prosesler sonucunda nihai ürün olarak kül ve cüruf kalarak daha sonrasında gaz üretilir. Enerji dönüşümünde kullanılacak biyokütlelerin ne kadar yüzde nem ve karbon/azot oranı içerdiği, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin neler olduğunun bilinmesi gerekmektedir. Zira nem oranı % 35'ten fazla olan biyokütleler termokimyasal dönüşüm ile elektrik üretimi için uygun değildir.

2.4.3. Biyokütlenin Isıl Parçalanması

Biyokütlenin ısıl parçalanmasında üç farklı yöntem uygulanmaktadır.

2.4.3.1. Piroliz

Oksijensiz ortamda organik maddelerin termal parçalanma sürecine sokulmasına piroliz denir. 500-600 °C' a kadar çıkan ısıl işlem sonucunda çeşitli gaz bileşenleri, uçucu maddeler, kömür ve kül oluşur. Pirolizin gerçekleşme süreci şu şekildedir: Karmaşık formda olan organik moleküller 400-600 °C sıcaklık seviyesinde parçalanarak yana, yanmaz gazlar, zift ve katran oluşur. Odunun pirolizi 4 karakteristik bölgede gerçekleşmektedir.. Sıcaklığın 200 °C'ye kadar çıktığı ilk bölgede karbondioksit, su, formik asit, asetik asit oluşur. İkinci bölgede sıcaklık 200-280 °C 'ye çıkar ve burada su buharı, formik asit, asetik asit, karbonmonoksit ve glioksal açığa çıkar. Üçüncü bölgede ise sıcaklık 280-500 °C' ye çıkar ve burada yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlar. Bu aralıkta yaklaşık 880 kJ/kg ısı meydana gelir. Son bölgede ise sıcaklık artık 500 °C'nin üstüne çıkar ve buradaki reaksiyonlar devam eder. Sonucunca yüksek sıcaklıkta yanabilen maddeler, karbonmonoksit, H₂, metanol ve aseton oluşur.

2.4.3.2. Koklaştırma

Koklaştırma işleminde maden kömürü odun gibi organik maddeer havasız ortamda kimyasal olarak parçalanırlar. Bu işlemde pirolizde olduğu gibi aşama aşama farklı sıcaklık bölgelerinde gerçekleşir. Yaklaşık 170 °C'a kadar suyun buharlaşması gerçekleşirken 180 °C'den yüksek sıcaklıklarda odun polimerlerinin parçalanma tepkimeleri meydana gelir. Ekzotermik reaksiyonları 200-350 °C sıcaklıklar arasında meydana gelerek metanol, asetik asit, katran, karbonmonoksit ve su açığa çıkar. Sıcaklık 350 °C' nin üstüne geldiğinde de ek katran ürünleri oluşur. 500 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda çatlama süreci ve dehidrasyon tepkimeleri meydana gelir.

2.4.3.3. Gazlaştırma

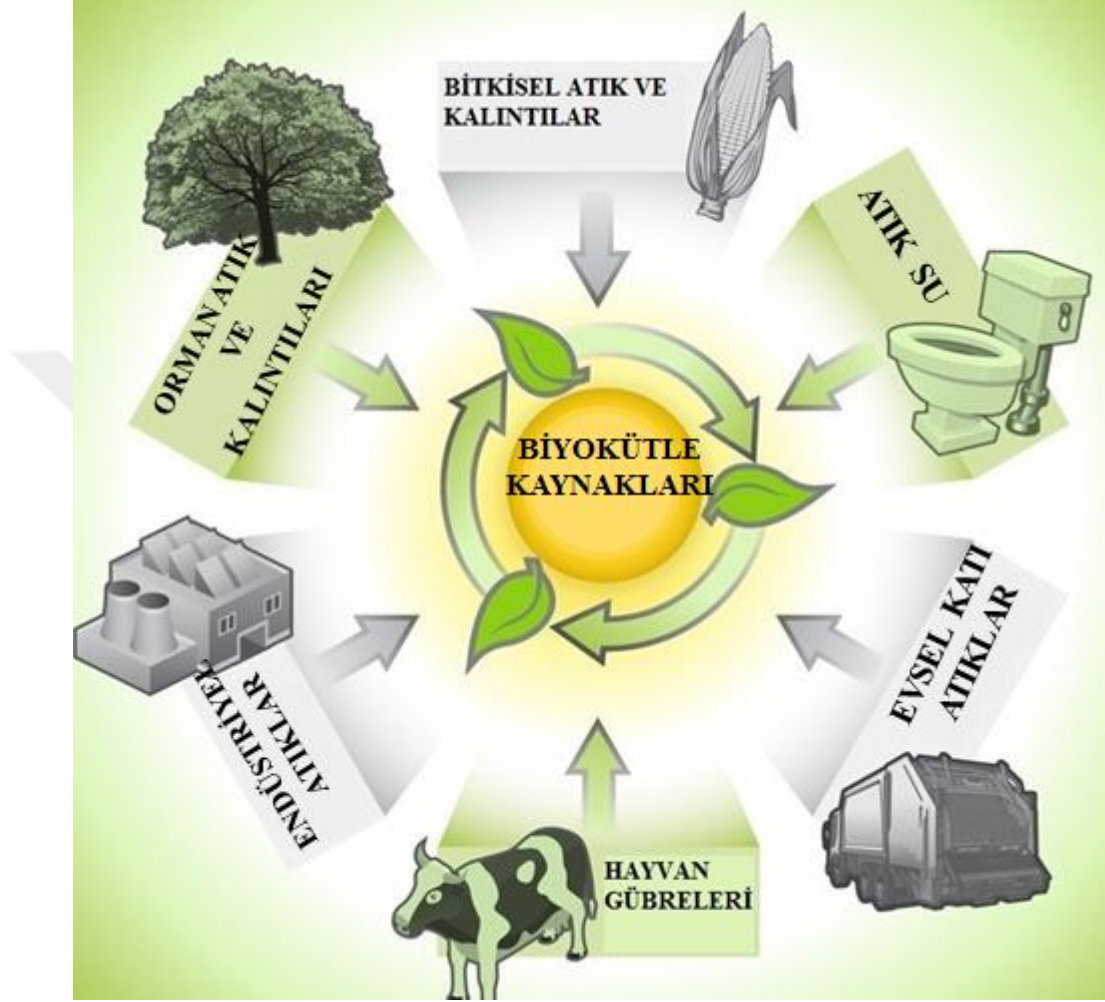
Piroliz işlemi ile organik maddelerin yaklaşık 500 °C sıcaklığa kadar gazlaştırılması sağlanarak karbon, kalorifik değeri 20 MJ/m³'e kadar çıkan gazlar ve katran oluşur. Isı değerinin 1000 °C' e kadar çıkmasıylada CO ve H₂ açığa çıkar. Gazlaştırma prosesinde nem değeri % 30'u aşmamalıdır. Nemin artmasıyla gazın ısı değeri düşmektedir.

Bitkisel atıkların kısmi yanmasıyla ısı değeri 4 500-6 000 KJ/m³ olan gaz üretilir. Sistemdeki kor halinde bulunan maddeye su buharı püskürtüldüğünde ortaya ısı değeri 10 MJ/m³ olan CO ve H₂ den oluşuan su gazı çıkar. .

2.4.4. Biyogaz

Anaerobik parçalanma neticesinde sırasıyla % 50-80 ve % 20-50 oranında CH₄ (metan) ve CO₂ (karbon dioksit) oluşur bunun yanı sıra çok az miktarlarda hidrojen, karbon monoksit, azot, oksijen ve hidrojen sülfür gibi gaz karışımları oluşmaktadır. Bu yolla oluşan biyogazın birleşimi ortam şartlarına bağlı olarak değişmekte ve % 99 oranında metan gazının sahip olduğu biyogazın (doğalgaz) ısı

değeri $37,3 \text{ MJ/m}^3$ iken % 65 metan gazının biyogazın ısıl değeri ise $24,0 \text{ MJ/m}^3$ dür.

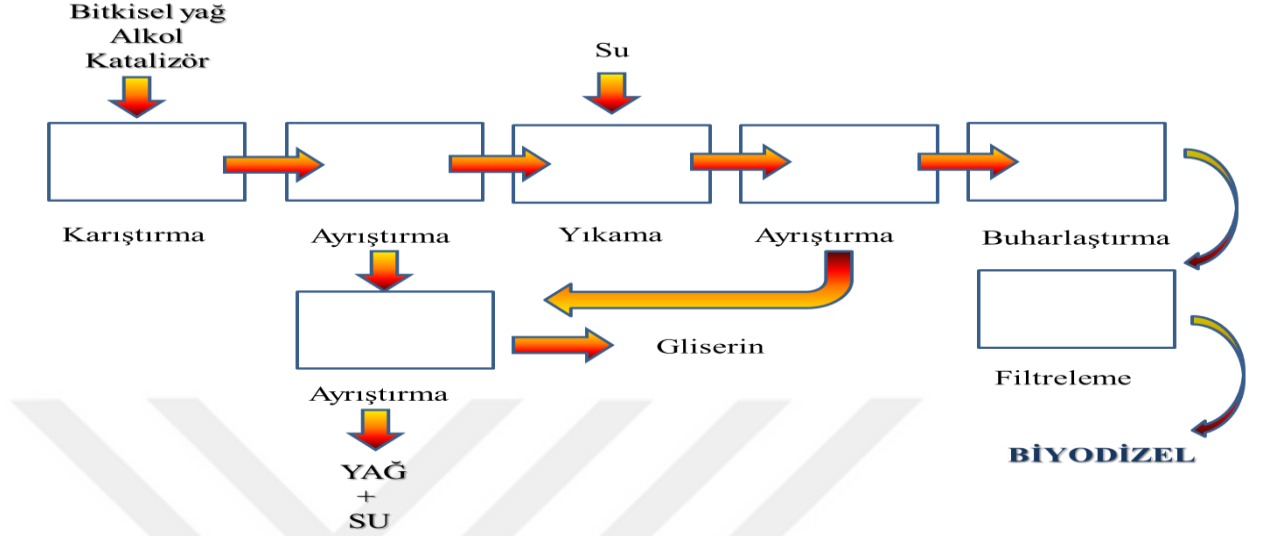


Şekil 2.5. Fotosentez, biyogaz üretimi ve kullanımı döngüsünün şematik gösterimi

2.4.5. Biyodizel

Kanola, soya, aspir gibi yağlı tohumlara sahip olan bitkilerin uygun işlemden geçirilerek ham ya da rafine olarak elde edilen bitkisel ve hayvansal yağların katalizör ve alkol ile tepkimesi sonucunda ortaya yakıt olarak kullanılabilen yenilenebilir ürün ortaya çıkmaktadır. Biyodizelin sürdürülebilir ve çevre dostu enerji potansiyeline sahip olması önemli bir avantajdır [Eke, 2010].

Yaygın olarak kullanılan biyodizelin akış şeması Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Biyodizel üretim prosesi [Saz, 2015]

2.5. ELEKTROKİMYASAL ARITIM

Elektrokimya, elektrik enerjisi üreten ya da bir yandan tüketen indirgenme-yükseltgenme tepkimelerini araştırır. Elektrokimyasal yöntemler aracılığıyla bazı metallerin saf eldesi sağlanır ve metallerin yüzeylerinin başka bir yöntemle kaplanması sağlanır. Bu sayede elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür. Korozyon da elektrokimyasal sürece bir örnektir.

Faraday tarafından hücreden geçen elektrik miktarı ile kimyasal değişim arasında bir ilişki olduğunu tespit etmiştir. Faraday'a göre devreden geçen yük miktarı ile elektrotlarda açığa çıkan maddelerin kütleleri ile doğru orantılıdır ve bunun neticeinde devreden geçen elektrik yükü miktarına karşılık olarak farklı maddelerin aynı eşdeğer kütlesi açığa çıkar. Elektrokimyasal hücrede elektrik yükünü taşıyan her bir elektronun reaksiyondaki reaktant gibi düşünülmesi bu sebeptendir [Türk, 1999].

Elektroaktif türlerin yükseltgenmiş hallerindeki değişimin sonucunda ortaya çıkan akım, faraday yasalarına göre faradaik akım olarak adlandırılır. Bu akımın büyüklüğü elektron transfer hızı tarafından kontrolü sağlanmaktadır. Elektron transfer hızının yüksek olması durumunda ise akımı kütle transfer hızı kontrol eder. $O + ne^- \rightleftharpoons R$ şeklinde tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon için, O ve R türlerinin derişimleri (C_O^0 ve C_R^0) iken, Nernst eşitliği şu şekildedir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^0}{C_O^0} \quad (2.3)$$

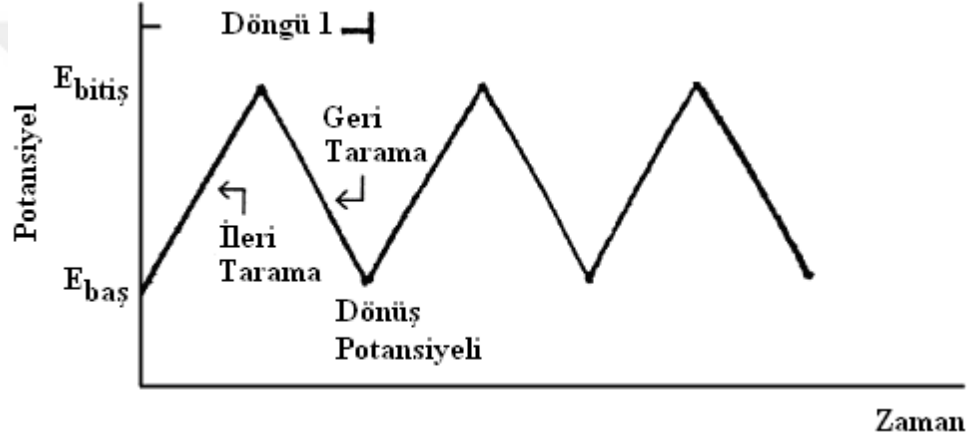
Nernst eşitliğine göre, elektroda uygulanan potansiyelle bağlı olarak derişim oranı C_R^0 / C_O^0 da değişir. Uygulanan potansiyelin negatif değerinin artırıldığı durumlarda O türü indirgenip, potansiyelin pozitif oranı artırılırsa oran küçülerek R türü yükseltgenecektir. Faradaik akım büyüklüğünün elektron transfer hızı tarafından kontrol edildiği kinetik kontrollü sistemler için, akım, potansiyel ve derişim ilişkisi Butler-Volmer eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlik ile değerlendirilir.

$$i/nFA = k_0 \{ C_O^0 \exp[-\alpha \theta] - C_R^0 \exp[(1-\alpha) \theta] \} \quad (2.4)$$

Burada, $\theta = nF(E-E^0)/RT$, k^0 heterojen hız sabiti, α transfer katsayısı ve A ise elektrotun yüzey alanıdır. Bu ilişki, iki önemli analitik parametre i ve k_0 değerlerinin belirlenmesine olanak sağlar. Kütle transfer hızının akımı kontrol ettiği ve elektron transfer hızının yüksek olduğu durumlarda elektroaktif tür hızla yükseltgenip indirgendiği için yüzey alanındaki elektroaktif tür konsantrasyonu sıfır olur. Çözeltiden elektrot yüzeyine doğru madde transferi olması şartıyla akım meydana gelmektedir. Kütle aktarımı konveksiyon, difüzyon ve iyonik göç ile üç şekilde meydana gelir. Voltametri de istenilen kütle transferinin sadece difüzyon kontrollü olmasıdır. Bunu sağlamak amacıyla ortama ek bir elektrolit ilave edilip konveksiyon etkisi bertaraf edilerek iyon göçü engellenir. Fick yasası konsantrasyon farkı ve kütle transferi arasındaki ilişkiyi açıklar. Aktarılan madde miktarı (ϕ) derişim farkı ile doğru orantılıdır.

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği

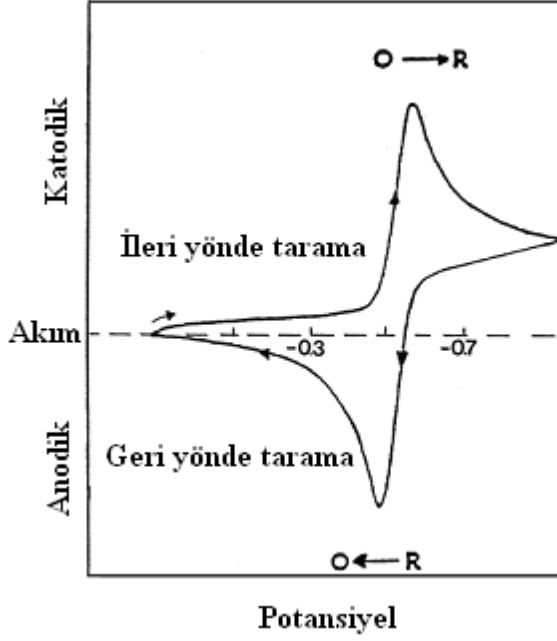
Elektrokimyasal yöntemlerde en sık kullanılan metotlardan biridir. Dönüşümlü voltametri tekniği, belli bir tarama hızında çalışma elektrotuna, hem ileri hem de geri yönde bir potansiyelin uygulanması sırasında akımın izlenmesi prensibine dayanır. Zamana bağlı olarak uygulanan potansiyelindeğişimi Şekil 2.6'da görüldüğü üzere.



Şekil 2. 7. Dönüşümlü voltametri deneyinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Başlangıç ve bitiş potansiyeli arasında tarama yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızına bağlı kalınarak ilk tarama yönünün tersi yönünde bir tarama yapılır.. Potansiyel taraması $E_{baş}$ ve $E_{bitiş}$ arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer $E_{bitiş}$ potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa metodun adı “dönüşümlü voltametri” olur. İleri taramada indirgenme meydana gelen tersinir sistemlerde ters taramada ise yükseltgenme oluşur. Tersinir bir reaksiyon için derişim - pik akımı ilişkisi Randles-Sevcik eşitliği ile gösterilir (25 °C’de).

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c^0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$



Şekil 2.8. Tersinir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ redoks reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram

Burada i_p : pik akımı (A), n : aktarılan elektron sayısı, A : elektrot yüzey alanı (cm^2), D : difüzyon katsayısı (cm^2/s), C : elektroaktif türün derişimi (mol/cm^3) ve v : tarama hızı (V/s)'dir. Bu eşitlikten görüldüğü gibi pik akımı, tarama hızının karekök değeri ve elektroaktif türün gerilimi ile doğru orantılıdır.

Tersinir bir dönüşümlü voltamogramda anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir. Ayrıca bu piklerin potansiyelleri E_{pa} ve E_{pk} ile gösterilirse $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$ olmak üzere $25^\circ C$ 'de, n elektron için, bir tersinir redoks reaksiyonun ΔE_p değeri $0,0592 / n$ V başka bir deyişle, bir elektron için 60 mV civarında olacaktır. Yavaş elektron transfer hızı sebebiyle, tersinir olmayan sistemler için, $\Delta E_p > 0,0592 / n$ V olacaktır.

Yöntemin değişik tarama hızlarında denenebilmesi bu tekniğin önemli avantajlarından biridir.

Bu da oluşan ara ürünlerin kararlılıkları ve difüzyon, electron aktarım reaksiyonu, adsorpsiyona etki eden reaksiyon olayları hakkında da bilgi vermektedir. [Çiftçi, 2009].

2.5.1. Elektrokinetik Olaylar

Elektrik yüklü bir yüzey ve bu yüzeyin içinde bulunduğu çözelti içerisinde birbirine göre aktivasyonları elektro kinetik olayları meydana getirir. Yüklü kısımların oluşturacağı elektriksel etkiler elektrokimyasal bir sistemin kimyasal yapısını irdelemek açısından dikkate alınması gereken bir unsurdur [Doğan, 1997]. Dielektrik yüzey üzerinde bulunan durgun haldeki yükslerin iyonik karakterdeki çözelti ile etkileşimi neticesinde elektrokinetik olay meydana gelir bu olayın meydana gelmesinin sebebi elektrik çift katman (EÇK)'dır [Beşkök ve Çelik, 2008]. Bir elektriksel alan yüklü yüzey boyunca yüzeysel olarak tatbik edilirse, kuvvet elektrik çift tabakanın her iki yüzeyine de uygulanır [Shaw, 1992].

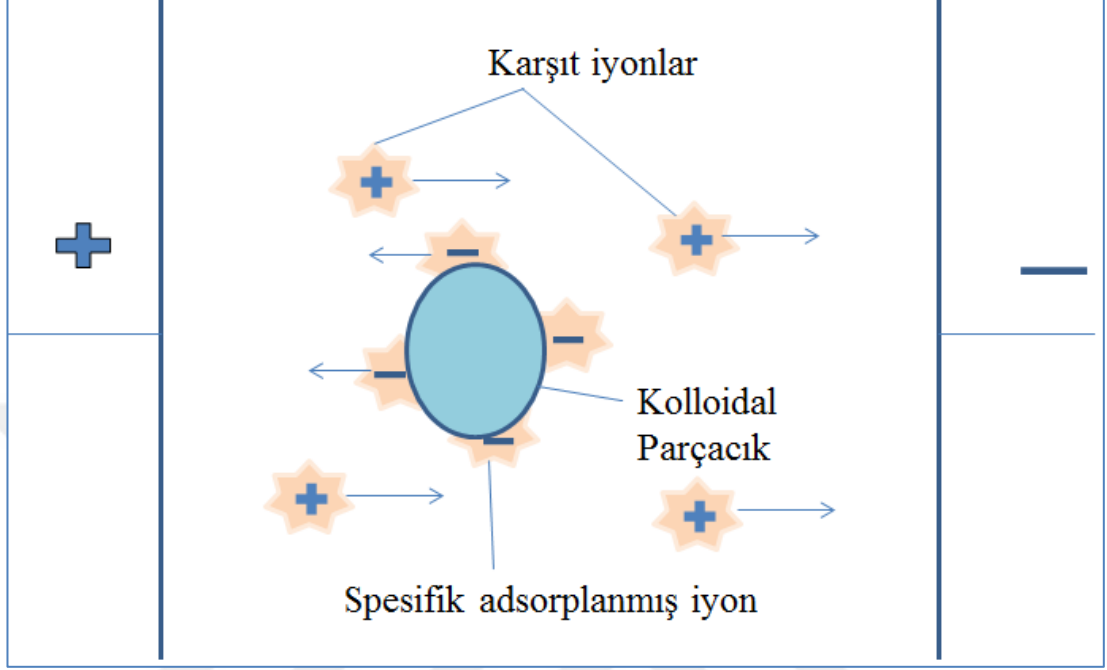
Elektrokinetik taşınım mekanizmasında elektroosmoz, elektroforez ve elektro göç sıklıkla kullanılmaktadır ve mikro akışlı sistemler içerisinde gerçekleşen parçacık ve tür taşınmasına ve akışın kontrol edilmesine yönelik uygulamalarda kullanılabilir.

Suyun içine yerleştirilen elektrotların yüzeyindeki elektrik yüklü iyonlar iki yüzey arasında dengeye gelinceye kadar sıvı faza geçer. İyonların çözeltiliye geçmesi, çözeltilinin doymuş duruma geçişine kadar devam eder. Katı ve çözeltili fazı arasındaki ara yüzey, sadece elektrik yüklü kısımların katı ve çözeltili fazına geçmesine müsaade eden yarı geçirgen bir zar gibi düşünülebilir. İyonların katı-sıvı arasındaki geçişiyle katı yüzeyi elektrik yükü kazanır. Yüzey elektrik yükünü aktaran ve değiştiren iyonlara *potansiyel tayin eden iyonlar* denir [Doğan, 1997].

2.5.1.1. Elektroforez

Elektroforez bir elektrik alan içerisinde yüklü taneciklerin göç etmesi esasında dayanır. Göç eden bu yüklü tanecikler virüsler, protein molekülleri,

bakteriler ya da sentetik parçacıklar olabilir. Elektroforez yönteminin ekili bir ayırım gücü, uygulama kolaylığı, ekonomik, zamanla gelişen bir teknoloji olma özelliği vardır.



Şekil 2.9. Elektriksel alanda parçacıkların hareketi (elektroforez) [Köleli,1996]

Elektroforezin uygulanabilmesi için iki koşula gerek vardır:

- Taşınması istenen parçacık elektrik yükü taşımalı ya da sarj edilebilir olmalıdır. Bunlara örnek olarak aminoasitler, proteinler veya parçacıkları bu özellikleri taşır.
- Elektroforez iletken bir ortamda uygulanmalıuygulanacağı ortam, iletken olmalıdır. elektriksel alan içerisinde yüklü bir parçacığa etki eden kuvvet Coulomb Kanununa göre,

$$F= ZeE \quad (2.6)$$

Burada Z; parçacık yükü (+1, -1, +2 v.b)), e; elektron yükü (1.6×10^{-19} C), E; elektriksel alan şiddetini ifade eder. Stokes yasasına göre, sonsuz hacimli viskoz bir

sıvıda, r yarıçaplı bir küreye dışarıdan bir F kuvveti etki eder bu kuvvete eşit ve tersi yönde bir kuvvet daha etki eder.

Bu durum şu şekilde açıklanır;

$$F = 6\pi\eta rv = fv \quad (2.7)$$

Burada η ; sıvının viskozitesi, v; parçacık hızı, f; sürtünme katsayısıdır. Yukarıdaki (2.6) ve (2.7) numaralı eşitliklerden;

$$ZeE = 6\pi\eta rv \quad (2.8)$$

elde edilir.

$$\frac{v}{E} = \frac{Ze}{6\pi\eta \mu} \quad (2.9)$$

v/E birim elektrik alan şiddeti için hızı, yani mobilitedir. (μ) ifade etmektedir.

O halde:

$$\mu = \frac{Ze}{6\pi\eta rv} \quad (2.10)$$

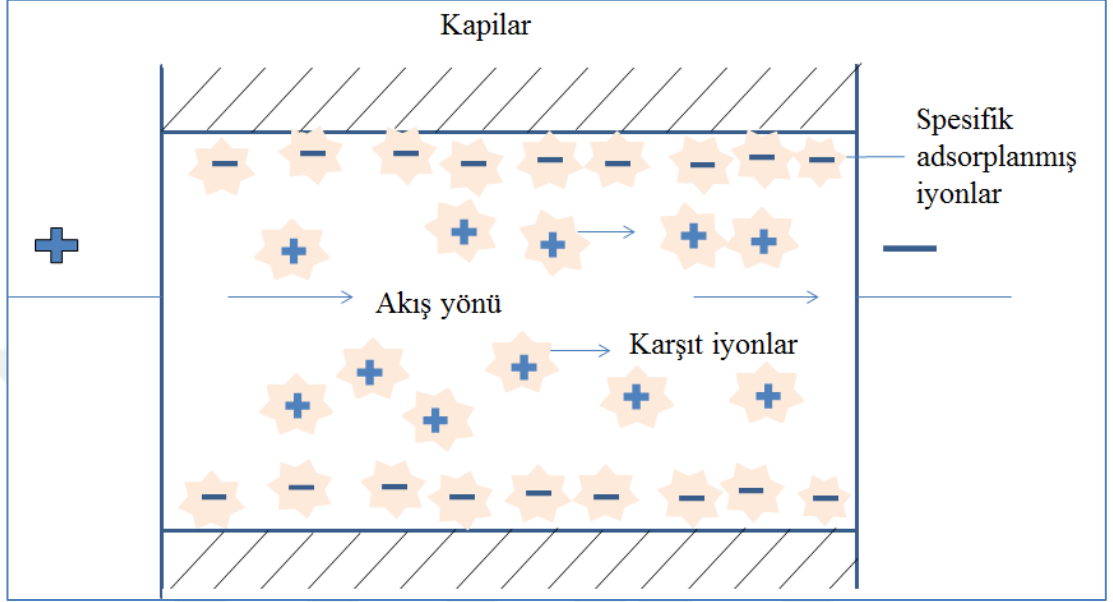
yazılabilir. Mobiliteye bağlı olarak, taneciklerin yükleri ile yarıçapları arasındaki oran belirlenebilir [Yalçın-tepe ve Cantürk, 2009].

2.5.1.2. Elektroosmoz

Elektroosmoz, belli bir elektriksel alan içerisinde iyonik haldeki çözeltinin yüklü ve durağan yüzeylere doğru hareket etmesini ifade eder aynı zamanda bu yöntem mikro akışlı sistemlerde en fazla uygulanan yöntemdir.

Elektroosmoz mikro kanal sistemlerinde bulunan akışkanın kontrol edilmesini sağlar ve hareketli sistem bileşenlerine olan ihtiyacı ortadan kaldırdığı için oluşabilecek olası problemleri de yok eder.

Elektroosmotik pompalama, mikro-yonga tabanlı algılayıcılarda biyolojik/kimyasal belirteçlerin tespitinde, pompalama ve ilaç gönderimi gibi biyo-tıp uygulamalarında da sıklıkla uygulanmaktadır [Çelik ve Beşkök, 2008].

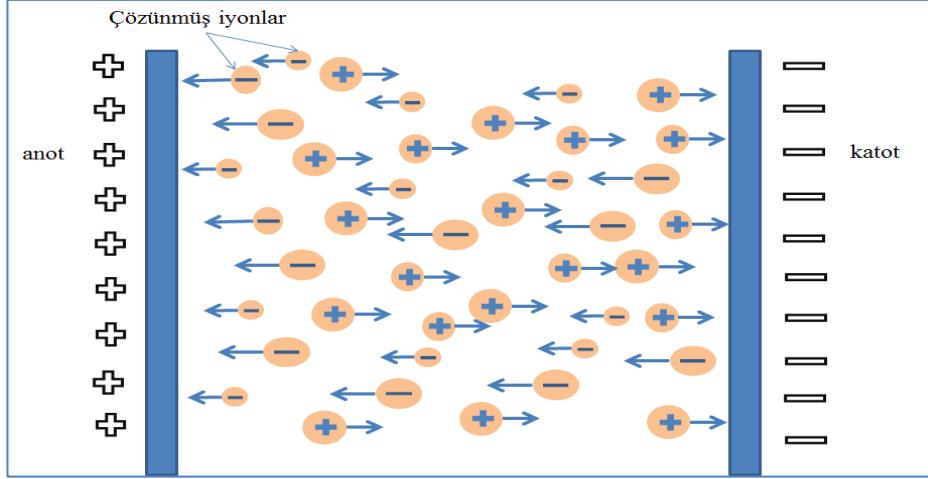


Şekil 2.10. Elektroosmotik akış [Köleli, 1996]

2.5.1.3. Elektrogöç

Topraktaki su içerisinde bulunan iyonik kirleticilerin elektriksel alandaki hareketine elektrogöç (Elektromigrasyon) denir. Burada katyonlar katoda geçerken anyonlar da anoda doğru hareket ederler [Bilgin ve Akıncı, 2010].

Katyonların ve anyonların zıt yüklü elektrotlara göçü saf su çözeltisindeki iyon derişimine ve elektriksel alanın kuvvetine bağlıdır. İyonik hareket, birim elektriksel alan altındaki iyonun göç hızını tanımlamak için kullanılır.



Şekil 2.11. Toprakta elektrogöç mekanizması

Elektrogöç oranı sıcaklık ve dört ön şarta bağlı olarak artar; hareketli metal, voltaj farkı, kesintisiz nem tabakası, çözünebilir iyonlar. Göç prosesi için gerekli olan başlangıç aktivasyon enerjisi düşük ve anodik çözünürlüğü fazla olmasından dolayı gümüş elektrot göç için en uygun metaldir. Bakır çinko ve kurşun daha zor şartlar altında olmasına rağmen göç edebilirler. Diğer elektronik maddelerin çoğu göç için uygun değildir: Demir, nikel, kalay sudaki düşük çözünürlükleri nedeniyle; altın, platin ve paladyum ise anodik kararlılıklarından ötürü uygun değildir [McHardy ve Ludwig, 1992].

2.5.2. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri

Elektrokimyasal yöntemler daha çok çevre kirliliğinin önlenmesinde kullanılır hale gelmiştir ama aynı zamanda temiz (elektro) sentez, süreç verimliliği, kirlenici izleme, kirlenicilerin uzaklaştırılması, teknolojik akımların devir daimi, su sterilizasyonu, temiz enerji dönüşümü, elektrik enerjisinin verimli kullanımı, depolanmasında da kullanılmaktadır. Elektronik ve galvanik endüstrisi atıkları Cu, Ni, Mn, Pb, Sn, W.gibi yüksek derişimlere sahip metallerdir. Elektrokimyasal ekstraksiyon kimyasal çözünme süreci ile birleştirildiğinde Cu ve Ni gibi değerli metalleri geri kazanılabilir.

Atık kimyasal çözünme süresince; sıcaklık, asit konsantrasyonu, işlem süresi gibi kontrol parametrelerine bağlı olarak sülfirik asit çözeltisi içerisinde çözdürülür. Bu işlemle elde edilen çözelti Ni ve Cu metallerini geri kazanmak için elektrokimyasal ekstraksiyon yöntemiyle arıtılır. Enerji tüketimi / Cu ve için kg Ni ve Cu için enerji tüketimi sırasıyla 2.13 kWh / kg ve 4.43 kWh / kg şeklindedir. Proses sonunda Cu ve Ni'in başlangıç içeriğinin % 94–99'u katotta geri kazanılması süreçlerin teknik fizibilitesini kanıtlamaktadır [Veglio vd., 2002]

Çizelge 2. 6. Elektrokimyasal yöntemle atık sudan ağır metallerin geri kazanılması [Lucaci, 2011]

Katodik Elektrodepozisyon	Bu metotla metallerin geri kazanılması atık sudaki metal iyonlarının derişimine bağlı olarak değişir.
Elektrodiyaliz	Elektrik yüklü membranlarla iyonlarına ayrılır bu işlemin itici gücü potansiyel farklılıktır.
Reaktif Elektrodiyaliz	Anodik reaksiyon olarak $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ reaksiyon olarak kullanılır. Bakır geri kazanımında, bakır elektrodepozisyon reaksiyonu katodik reaksiyon iken Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'e yükseltgenmesi anodik reaksiyondur.
Elektrokoagülasyon	Bu proses suda asılı formda bulunan kirleticilere elektrik akımı uygulanarak istikrarsız hale getirir. Suda bulunan kirleticiler yoğun elektriksel alan altında kalırlar ve elektriksel olarak indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile azaltılırlar.
Elektroflotasyon	Genelinde bir başka elektrokimyasal prosesle kombine şekilde yürütülür. Kirleticiler elektrotlardan açığa çıkan gaz kabarcıkları üzerine tutularak su ile birlikte yüzeğe taşınır.

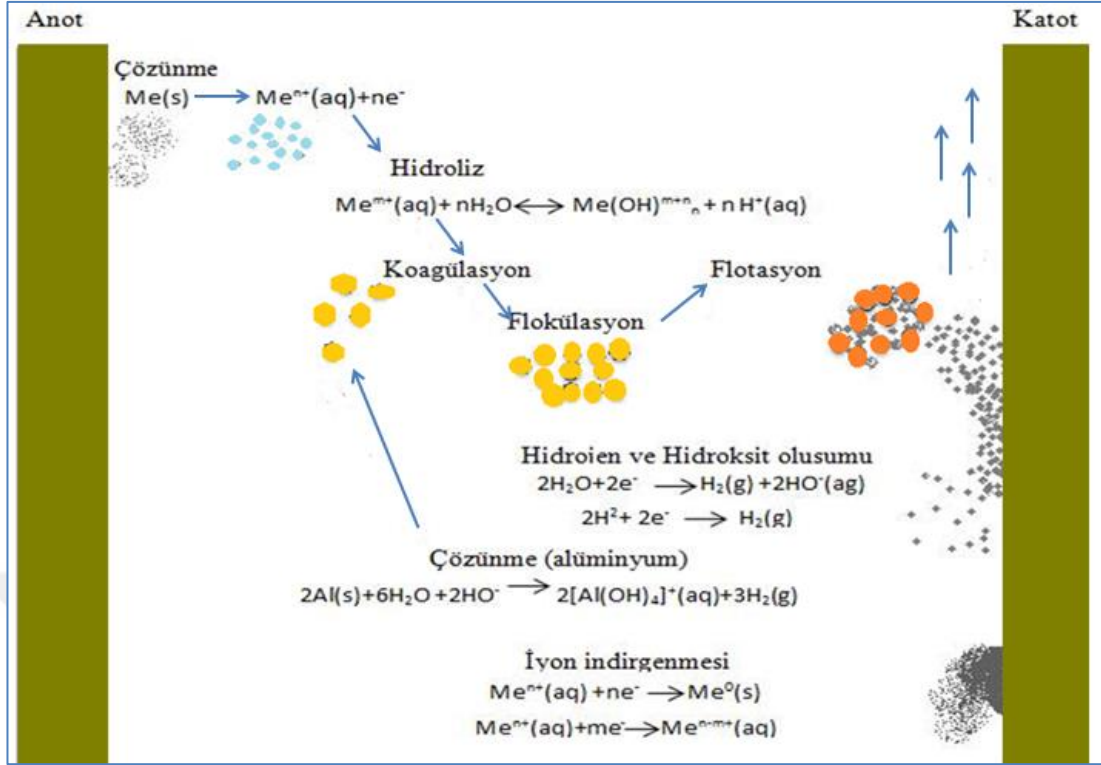
2.5.2.1. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon prosesi sudaki kirlilik parametrelerinin giderilmesinde kullanılan kimyasal koagülasyonun bir başka çeşidinde elektrokoagülasyon prosesidir. Bu proses ile metal katyonları metal elektrotlarının suda çözünmesi ile suya geçer. Metal katyonları reaksiyona girerek sudaki maddelerin giderirler. Elektrokoagülasyon yöntemi ile ağır metal giderimi, süspande ve kolloidal partikül giderimi, yağ-gres giderimi, kompleks yapıdaki organik madde giderimi ve bakteri ile virüs giderimi yapılabilir.

Kullanılacak olan elektrodun cimsi elektrokimyasal arıtım prosesini etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Bu proste elektrot olarak genellikle alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3} veya Fe^{+2}) elektrotlar kullanılmaktadır. Arıtım süresince elektrotlar atıksu ile reaksiyona girerek $Al(OH)_3$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksit bileşikleri oluşturmaktadır. Metallerin hidroksitleri atıksu içerisinde kirleticileri adsorbe ederek çökmesini sağlayarak atıksudan uzaklaştırırlar. Elektrokoagülasyon prosesi günümüzde bir çok sanayide kullanılmaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesi sırasında 3 temel işlem gerçekleşir.

- 1) Elektrot yüzeyinde elektrolitik reaksiyonlar gerçekleşir.
- 2) Metalik iyonların oluşur.
- 3) Adsorpsiyon, koagülasyon, sedimentasyon veya flotasyon mekanizmaları kolloidal yapıdaki kirleticiler giderilir.

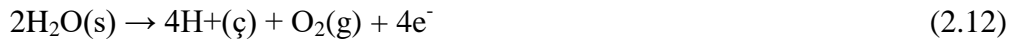


Şekil 2.12. Elektrokoagülasyon prosesi [Akarsu, 2014]

Yukarıda bahsedilen alüminyum ve demir elektrotlarının çoğunlukla tercih edilmesinin sebebi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, ekonomik olması, kolay temin edilebilmesi, kararlı yapıdaki çamurun elde edilmesidir. Bu iki elektrot dışında çelik, titanyum ve grafit gibi maddeler elektrot olarak kullanılabilir. [İlhan vd., 2007].

M metali kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesinde anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar;

Anotta;



Katotta;



Elektrokoagülasyon sisteminin koagülasyon flokulasyon arıtım uygulamalarına göre avantajları şu şekildedir:

- a) Elektrokoagülasyon yöntemiyle koagülasyona kıyasla kolloidal partiküller daha kolay kararlı hale gelmekte
- b) Elektrokoagülasyonda daha az ve daha kararlı çamur oluşmaktadır.
- c) Elektrokoagülasyon ekipmanlarının kullanımı ve işletmesi kolaydır.
- d) Elektrokoagülasyonda ek bir kimyasal ihtiyacı yoktur. Bu yüzden kolay bakıma sahip ve işletmesi kolaydır.
- e) Oluşan çamur daha susuzlaştırılabilir.
- f) İlk yatırım maliyeti diğer alternatif teknolojilerine kıyasla daha ekonomiktir.
- g) Tek bir prosesinde birden fazla giderilir.

2.5.2.2. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, suyun elektrolizi ile oluşturulan hidrojen ve oksijen gazlarının kabarcıkları ile kirleticileri su yüzeyine taşıyan bir prosestir. Hidrojen gazları katotta, oksijen gazları ise anotta oluşturulmaktadır

Koagülasyon sonrası oluşturulan flokların hava ile flotasyon uygulamaları ile yüzdürülerek toplanması, bazı durumlarda çöktürmeden daha etkili olmaktadır. Atıksuda bulunan hidrofobik yüzeye sahip maddelerin derişimlerinin yüksek olması durumunda, bu maddeler hava kabarcıkları üzerinde tutularak su ile birlikte yüzeye taşınabilirler. Yüzeye taşınan maddelerin derişimlerinin artması, yüzeyde bir tabaka oluşmasını ve bu tabakanın mekanik olarak sıyırılmasını mümkün kılmaktadır. Hava ile flotasyonda partikül çapı 20 µm'den küçük olan partiküller giderilememektedir. Çapı 20µm'den küçük partiküllerin giderilebilmesi için daha ufak çapta hava kabarcıkları oluşturulması gereklidir. Elektroflotasyon işlemi ufak çapta hava kabarcıklarının üretilebildiği bir prosestir.

Elektroflotasyon prosesinde, elektrotlarda oluşan reaksiyonlar şu şekildedir,



Anotta su molekülleri 2.14 denkleminde belirtilen reaksiyon sonucu oksijen gazı oluşturmakta, katotta ise hidrojen gazı meydana gelmektedir. Anot ve katotta meydana gelen oksidasyon ve redüksiyon prosesleri sayesinde oluşan çok ufak çapta gaz kabarcıkları, suda bulunan hidrofobik kirleticileri adsorbe ederek su yüzeyine taşımaya yardımcı olmaktadır. Elektroflotasyon, elektrokoagülasyon prosesi sırasında kendiliğinden meydana gelerek kirletici giderimine katkıda bulunmaktadır.

Elektrolitik flotasyonun temel avantajları şu şekilde belirtilebilir;

- 8-15 µm boyutunca çok ufak gaz kabarcıkları, çok ince partiküllerin giderimini sağlar.
- Proseslerde çok yoğun kabarcık oluşumu ile birim alanda kabarcık sayısının artması nedeniyle, partiküllerin kabarcıklarla temas etme ve yüzeye taşınma olasılıkları artar. Ortamdaki sıcaklık, akım yoğunluğu, pH, elektrolit cinsi değişimine bağlı olarak farklı boyutlarda oluşturulacak kabarcıklar, farklı uygulamalarda kullanılabilir.

2.5.2.3. Elektrooksidasyon

Elektrokimyasal bir sistemde anottagerçekleşen yükseltgenme olayına elektrooksidasyon denir. Ana prensip, çözünmeyen (titanyum (Ti), rutenyum (Ru), platinyum (Pt), elektrotlar vasıtası ile çıkan gazlar (O₂, H₂) kullanılarak organik madde oksidasyonun gerçekleştirilmesidir. Elektrooksidasyonda aktif rolü oynayan elektrot, anottur bu nedenle anodun özellikleri ve katalitik etkisi prosesin işleyişi açısından önemlidir. Bunun dışında akım yoğunluğu, ortam sıcaklığı, pH ve difüzyon hızları önemli parametrelerdendir. Anot yüzeyinde direkt olarak oksidasyon işleminin gerçekleşmesinin doğrudan yükseltgenme olarak adlandırıldığı gibi, reaksiyonların gerçekleştirildiği sisteme dışarıdan eklenen iyon ya da moleküllerin (demir, klor, hipoklorit vb.) reaksiyona katılması ile radikallerin oluşturulması ve bu radikallerin oksidasyon işlemini sıvı fazında devam ettirmesine dolaylı yükseltgenme

adı verilir. Organik maddelerin elektrooksidasyonu, organik molekülün metal yüzeyinde adsorpsiyonu ve doğrudan elektron transferi gerçekleşmesi sonucu organik molekülün farklı moleküllere dönüşmesi şeklinde olur. Elektrooksidasyon ürünleri son basamak olan H₂O ve CO₂ olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikaller de olabilir (Avcu, 2010). Elektrooksidasyon prosesi için literatürde belirtilmiş anot elektrotlar şu şekildedir: Ti/Pt-Ir, Ti/RhOx-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂ [Keleş, 2008].

2.5.3. Elektrokimyasal Arıtımın Uygulama Alanları

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin kolay uygulanabilir ve etkili bir yöntem olması sebebiyle bir çok su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal arıtımın uygulandığı alanlar oldukça geniştir: içme suyu arıtımı, evsel atıksu, tekstil atıksuları, boyalı atıksular, mezbaha atıksuları, süt endüstrisi atıksuları, sızıntı suları, kağıt endüstrisi atıksuları, deterjan atıksuları ve maden atıksuları gibi bir çok alanda uygulanmaktadır.

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin uygulandığı alanlarda deflorinasyon, ağır metal, organik madde,askıda katı madde,renk,nitrat, fenol, arsenik giderimi, yapılmaktadır.

2.5.4. Elektrokimyasal Arıtımın Avantajları/Dezavantajları

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin diğer arıtım yöntemleri ile kıyaslandığında öne çıkan avantajlar.

Avantajları:

- a) Ekipmanları basittir. İşletme parametreleri ile iyi bir verim elde edilebilmektedir.

- b) Elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle atık suda önemli derecede renk ve koku giderim sağlanır.
- c) Bu yöntemle birden fazla kirletici tek bir proeseste giderilebilmenin yanında alternatif prosesler bir arada kullanılarak ardarda giderim sağlanabilir.
- d) Elektrokimyasal arıtım prosesleri ekonomik ve az iş gücü gerektirir.
- e) Yüksek oranlarda enerji gerektirmediğinden enerji ihtiyacı kolayca temin edilebilir. Düşük enerji ihtiyacından dolayı gereken enerji kolayca karşılanabilir.
- f) Prosesin yüksek sıcakıklarda işletilmesi herhangi bir sakınca oluşturmamaktadır.
- g) Az kimyasal ihtiyacı gerektirir.
- h) Kimyasal koagülasyonun oluşturduğu floklar elektrokoagülasyon sonucunda oluşan floklardan çok daha büyük ve kararlı olup kolayca filter edilebilirler.
- i) Oluşan çamur metal hidroksitleri içerir.
- j) Elektrokoagülasyon sonucunda daha az miktarda çözünmüş katı oluşur. atıksuyun yeniden kullanılma gibi bir durumu varsa toplam çözünmüş katının düşük olması maliyet açısından daha ekonomik olmasına sebep olur bu da ayrı bir tercih sebebidir.
- k) Küçük kolloidlerin giderimi açısından elektrokimyasal arıtım daha etkilidir.
- l) Elektroflotasyon işlemi ile oluşan gaz kabarcıkları ve küçük boyuttaki kirleticiler elektroliz boyunca k taşıyarak daha flotasyon giderebilmektedir.

- m) Elektroflotasyonda kullanılan parametrelerden olan akım yoğunluğu ile oluşan kabarcık sayısı boyutu kontrol edilir

Dezavantajları:

- a) Atıksu da çözünür forma geçen maddeler oksidasyona uğrayarak elektrotleri oksitleyebilir.
- b) Çalışmanın yapılacağı yere bağlı olarak harcanacak enerjinin maliyeti değişecektir fakat kullanılacak enerjinin az olması sebebiyle fazla bir maliyet oluşturmaz.
- c) Elektrokimyasal işlemin başarıyla gerçekleşmesi için yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir. Atıksudaki süspansiyon maddelerinin yüksek iletkenliğe sahip olması istenir.
- d) Hidroksit formda çözeltilere rastlanılabilmektedir [İlhan, 2007].

2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Robinson vd. [1997], Azot (N), fosfor (P), potasyum (K) ile gübrelenmiş toprağa *Alyssum bertolini* bitkisi ekilmiş ve bu topraktan 9 ton/ha verim alınmıştır. Bu bitkide akümüle edilen metallerin derişimleri ve fiyatları çizelge 2.8'de belirlenmiştir. Bütün metallerin geri kazanıldığı varsayıldığında bir ton bitkiden 500 \$ kazanılacağı tespit edilmiştir.

Çizelge 2. 7. *Alyssum bertolini* bitkisinin ekildiği N, P, K ile gübrelenmiş topraktaki 9 tonluk bitki bünyesinde biriken metal (element) derişimi ve bu metallerin fiyatları

Metal	Fiyatı (\$/ton)	mg/kg
Au	13 600 000	4,00
Pa	4 464 000	12,00
Ag	183 000	304,00
Co	48 000	1,16
Ni	7 485	7,42
Sn	6 200	8,96
Cd	3 750	14,82
Cu	1 961	28,33
Mn	1 700	32,68
Zn	1 007	55,17
Pb	817	68,00

Sas-Nowosielska vd., [2004] yaptıkları araştırma neticesinde fitoekstraksiyon sonrası bitki atıklarının değerlendirilmesinde yakmanın en uygun ve ekonomik yöntem olduğunu tespit etmişlerdir. Kompostlama, sıkıştırma ve piroliz proseslerinin bitki atıklarına ön işlem metodu olarak uygulanabileceğini göstermişlerdir. Fitoekstraksiyon sonrasında uygulanacak proseslerle birlikte bitki atıklarının hala önemli bir kısmında kirliliğin bulunabileceğini savunmuşlardır.

Tzanetakisi vd., [2004] silindirik nikel-metal hidrit şarj edilebilir pillerden Ni ve Co geri kazanımı ve ayrıştırılması için hidrometalurjik ve elektrokimyasal proseslerinin kombinasyonunu denemiştir. Yıkama (liç) testleri ile pillerden metallerin tamamen çözünür hale gelmesi için 4 mol/dm³ HCl çözeltisi ve 95 °C sıcaklık uygulamış ve bu şartların uygun olduğunu 3 saat sonunda tespit etmişlerdir. Nadir toprak elementleri kerosen içinde % 25'lik 2-etilheksil, fosforik asit çözücü ekstraksiyonu ile yıkama sonucunda liç çözeltisinden ekstrakte edilmiştir. Sıvı

fazdaki Ni ve Co elektrolize tabii tutulmuştur. Sıvı formdaki çözeltiler üzerinde galvanostatik testler uyarlanmış mevcut verimlilik ve akım yoğunluğu, pH ve sıcaklık etkisi bakımından etkisini araştırmışlardır. Uygulanan akım yoğunluğunun değiştirilmesiyle Ni-Co birleşimiyle istenilen sonuçlara ulaşılabileceğini göstermiştir. Kobaltın çöktürülmesi için düşük akım yoğunlukları tercih edilmiştir.

Mondragon vd., [2008] yaptıkları çalışmada Ni-Cd pil çözeltilerinden Cd çalışma elektrodu kullanarak, üç elektrot düzeneğinde (nitrik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit) Cd'un elektrokimyasal yolla geri kazanımını sağlamıştır. Nitrat için gerekli olan biriktirme potansiyelinin düşük olması sebebiyle nitrat ortamının Cd geri kazanımı için uygun olmadığı tespit edildi. Kadmiyum elektrotlarında Cd(II) formunda biriktirme işlemi Sülfat klorür ortamında tercih edilmiş nikelden 200 mV daha düşük potansiyelde gerçekleşmiştir. Yüksek seçicilikle Cd'da iyi bir geri kazanım (>% 90) sağlanmış ve yüksek akım verimine (>% 80) ulaşılmış ve Ni(II) indirgenmesi için ayrı bir çalışma çerçevesi oluşturulması gerektirdiğini savunmuşlardır.

Kim vd., [2009] Zn ve Ni ile kirlenmiş toprakların remediasyonu için toprağa asit çözeltisi uygulayarak elektrokinetik arıtımın laboratuvar şartları altında uygulanabilirliğine değinmişlerdir. Asetat tamponunun eklendiği topraklarda elektrokinetik arıtımın uygulanması topraktan Ni ve Zn giderimi için verimli olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan denemeler sonuca elektrokinetik arıtımın için en uygun ekstraksiyon çözeltisinin nitrik asitle ve pH değerinin düşürmesiyle gerçekleşeceğini savunmuşlardır. Nitrik asit ekstraksiyon çözeltisi için minimum derişimi 0,1 M olarak tespit edilmiştir. Dört saatlik arıtma süreci sonucu Zn ve Ni' in gideriminde sırasıyla % 41 ve % 40'lık oran yakalanmıştır. Elektromigrasyon yöntemiyle de Zn ve Ni'de %96'lık giderim tespit edilmiştir.

Köleli vd., [2009] fitoekstraksiyon sonrasında hasat edilen bitki biyokütlesini simüle etmek için, yeşil aksamında oldukça fazla Ni biriktirme yeteneğine sahip Akdeniz serpantin topraklarında doğa olarak yetişen *Thlaspi elegans Boiss.* bitkisi kullanarak bitkiden Ni'in giderimi/geri kazanımını sağlamak için sıvı ekstraksiyon

yöntemi ve elektrokimyasal çöktürme yöntemini kombine deney metodu olarak seçmişlerdir.. Bu araştırma ile ilk önce laboratuvar koşullarında 12987 mg/kg Ni biriktirdiği tespit edilen *Thlaspi elegans Boiss.* bitkisinden zararsız çözücüler (superkritik CO₂, superkritik H₂O, EDTA gibi) ve HNO₃ ile katı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak Ni çözünürleştirilmiştir. sonrasında, sulu faza geçen Ni iyonu, sabit yataklı cam bir reaktörde elektrokimyasal olarak metalik formda çöktürülmüştür. Ekstraksiyon işlemi 0,1 M EDTA ile ultrasonic banyoda yapılmış ve diğer yöntemlerden daha verimli olduğu tespit edilmiştir. Çözeltiye HNO₃ ile alınan Ni'in % 88'i 2 saat içinde elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Araştırmacılar bu iki yöntem sonrası kalan materyalin, hayvan yemi, organik gübre, veya biyogaz üretiminde doğrudan kullanılabileceğini önermişlerdir.

Imre-Lucaci, [2011] doktora tezi çalışmasını katı atıklardan ve atıksudan bakırın elektrokimyasal yöntemlerle geri kazanımı konusu üzerine hazırlamıştır. Bu çalışmada elektrokimyasal yöntemlerin çevre kirliliğinin önlenmesinde sık sık kullanılan bir metot haline geldiğinden bahsetmiştir. Bunun yanı sıra elektro sentez, proses verimliliği, kirletici izleme, kirleticilerin uzaklaştırılması, teknolojik akışlarının sirkülasyonu, su sterilizasyonu, temiz enerji dönüşümü, depolama ve elektrik enerjisinin verimli kullanım için de uygun bir metot olduğunu savunmaktadır. Bu çalışmada izlenen yol ve elde edilen sonuç şu şekildedir: Elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi ile birlikte kimyasal ayrıştırma prosesleri Cu ve Ni gibi değerli maddelerin geri kazanımında kullanılmaktadır. Kimyasal ayrışma prosesi boyunca atık; sıcaklık, asit derişimi, arıtım süresi gibi faktörlerin kontrolü sağlanarak sülfürik asit içerisinde çözdürülür. Bakır ve Ni geri kazanımı için bu işlemde elde edilen çözeltiye elektrokimyasal ekstraksiyon işlemi ile müdahale edilir. Cu ve Ni'in çöktürülmesi asidik ve alkalın şartlar altında test edilmiştir. Bakır için enerji tüketimi 2,13 kWh/kg, Ni için bu değer 4,43 kWh/kg dır. Prosesin sonunda Cu ve Ni'in başlangıç içeriğinin % 94-99 i katotta geri kazanılmıştır.

Ascensão vd., [2011] bir veya daha fazla ağır metal içeren çözeltilerden metal iyonlarını indirgenerek metalin geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Örnek çözelti hazırlamak için 3.5 pH seviyesinde Cu(II), Cd(II), Pb(II) kullanarak sülfat

ve klorür çözeltisi hazırlandı. Deneyler bir ve iki bölmeli hücrelerde ve katot olarak bir çelik levha, anot olarak platin levha, KCl tuzu kullanılarak Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak farklı potansiyeller uygulanarak yapılmıştır. Metal geri kazanım verimi atomik absorpsiyon spektroskopisinde belirlenmiştir. En iyi metal geri kazanımı tek bir hücrede tek bir metal için gerçekleşmiş olup, Cu^{2+} geri kazanımı - 100 mV potansiyelde % 99 oranda ; Pb^{2+} için $E = - 800$ mV, % 99, Cd^{2+} için $E = - 900$ mV % 93; Zn^{2+} $E = - 1300$ mV % 38 olarak tespit edilmiştir. Tek bir hücrede gerçekleştiren ve dört ağır metal ile hazırlanan karışık çözeltide bulunan verim yüzdeleri; Cu^{2+} için % 99; Pb^{2+} için % 68; Cd^{2+} için % 92; and Zn^{2+} için %10 şeklindedir.

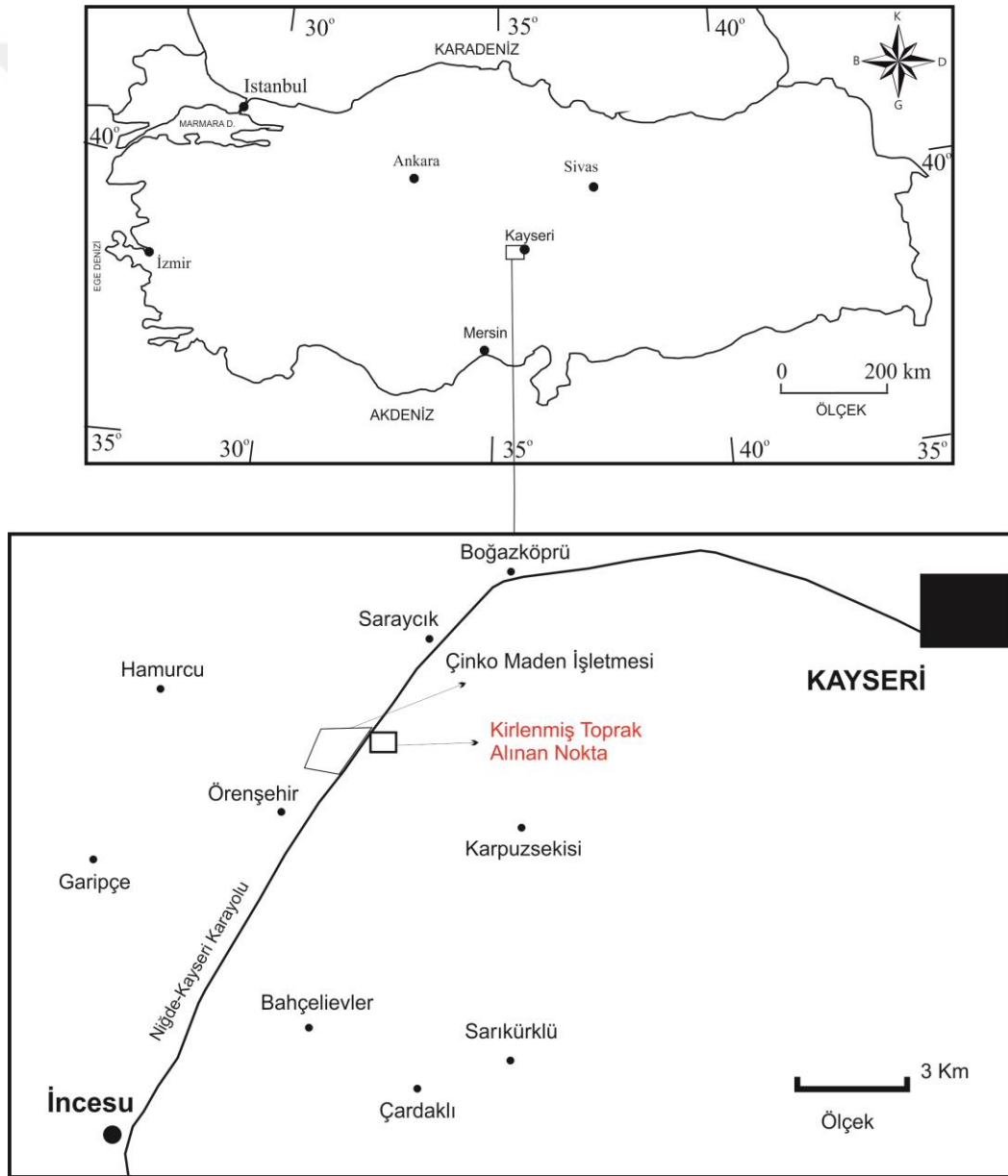
Touabi vd., [2015] Elektrokimyasal yolla bakır geri kazanım proseslerinin klorür ortamında pH 3 ortamında rotasyon hızının etkisiyle optimasyonunun sağlanmasını araştırmışlardır. Yapay olarak hazırlanan 0,05 M'lık bakır (II) sulfat çözeltisinden grafit elektrotla potansiyostatik Cu'nun elektrodpozisyonu çalışılmıştır. İşlemi katalize etmek ve çözeltinin iletkenliğini arttırmak için sodyum klorür eklenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar bakırın iki kademeli Cu(II)/CuCl and CuCl/Cu(0) indirgenme aşamasıyla çökelediğini göstermekte. Çöktürme boyunca 500 mV_{SCE}'de çalışılmış ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma hızının 1500 rpm'e çıkarılmasıyla akım verimi ve Cu giderim oranları sırasıyla % 94 ve % 99'a ulaşmış bu işlem 4 saatlik süreçle gerçekleşmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Toprak Materyali

Toprak örneği Kayseri-İncesu'dan 0-30 cm derinlikten alınmış ve alındığı noktanın rakım ve koordinatları yer konumlandırma cihazı (GPS) ($38^{\circ}42'43''N$ ve $35^{\circ}15'55''E$ ve rakım 1207 m) ile belirlenmiştir. Toprak örneğinin alındığı noktanın yer bulduru haritası Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1. Toprak örneğinin alındığı noktanın yer bulduru haritası

3.1.2. Bitki Materyali

İklim odasında % 50-60 nem, 16 saat aydınlık ve 8 saat karanlık fotoperiyod, 25±2 °C sıcaklık ile 15000 Lüks ışık intensitesi koşullarında tohum çimlenmesini müteakiben 3 aylık büyüme ve gelişme süresince aspir ve yabani hint yağı bitkisi yetiştirilmiştir. Yetiştirilen bitkilerin yeşil aksam ve kökü bitki materyali olarak kullanılmıştır. Yapılan saksı denemesinde saksılara başlangıçta on adet yabani hint yağı tohumu, yirmi adet aspir tohumu ekilmiş olup çimlenmeyi müteakiben bitkiye bağlı olarak aspir bitkisi 10'ar bitki kalacak şekilde seyreltilmiştir. Bitkinin büyümesi esnasında, saksıların tümü düzenli olarak sulama ile toprağın su tutma kapasitesi yaklaşık % 70 oranında (tarla kapasitesinde) tutulmuştur. Çalışmada kullanılan bitkiler Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2. Bitki materyali olarak iklim odasında yetiştirilmiş olan aspir (*Carthamus tinctorius*) ve yabani hint yağı (*Ricinus communis*) bitkileri

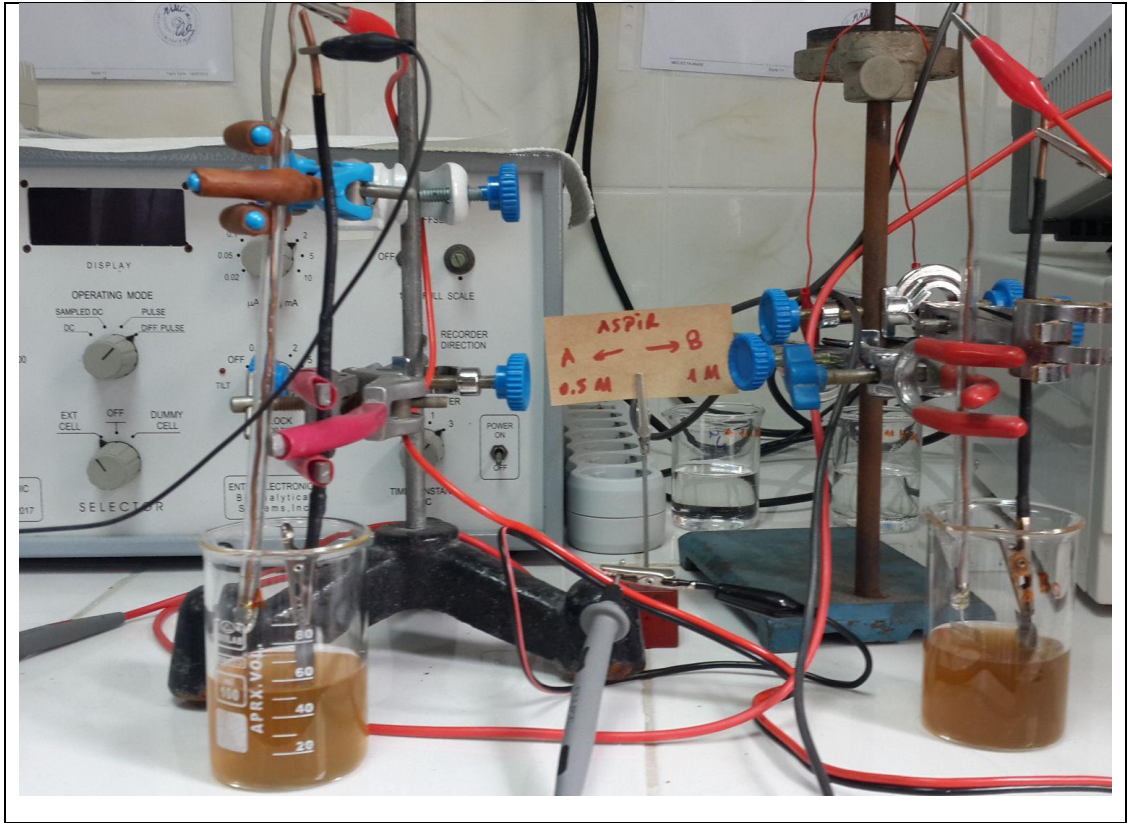
3.1.3. Araştırmada Kullanılan Cihazlar

3.1.3.1. Numune yakma ünitesi (Mikrodalga Fırın)

Bitki örneklerinin yeşil kısımlarında biriktirdikleri ağır metal miktarlarının belirlenmesi için öğütülmüş bitki örneklerinin HNO_3 ile yaş yakılmasında Mars Xpress CEM Corporation 3100 marka numune yakma ünitesi kullanılmıştır

3.1.3.2. Elektroliz hücresi

Elektroliz işlemi laboratuvarında cam bir beherde gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işleminin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 3. Araştırmada kullanılan elektroliz düzeneği

3.1.3.3. Çalışma elektrotu

Metal indikatör elektrot da denenen çalışma elektrotları, ortamdaki reaksiyondan etkilenen ve bunu potansiyel olarak gösteren elektrotlardır. Çalışmada çalışma elektrotu olarak Pb kullanılmıştır.

3.1.3.4. Referans elektrot

Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.1.3.5. Karşıt elektrot

Bu çalışmada yaklaşık 2 cm² yüzey alanına sahip Pt levha karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

3.1.3.6. Güç kaynağı cihazı

Sabit akımda elektroliz için AA TECH ADC 3306 D güç kaynağı kullanılmıştır.

3.1.3.7. Multimetre cihazı

Elektroliz süresince akım ve direnci bi arada ölçmek için FLUKE 8845a 6-1/2 digit precision marka ve model multimetre cihazı kullanılmıştır.

3.1.3.8. Dönüşümlü voltametri cihazı

Çoklu metal içeren standart çözeltilerin ve ağır metal derişimi yüksek olan bitki kök ve yeşilaksam örneklerinin 0,5 ve 1,0 M H₂SO₄ çözeltisiyle kesikli olarak çözünmesi ile elde edilen çözeltideki metal iyonlarının yükseltgenme-indirgenme potansiyelini belirlemek için CH 600A model potansiyostat kullanılmıştır.

3.1.3.9. Ultrasonik homojenizatör

Öğütülen bitki örneğini homojenize etmek amacıyla Sonics Vibra Cell Amplitud model ve marka ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır.

3.1.2.10. Homojenizatör

Öğütülen bitki örneğini homojenize etmek amacıyla Ultra-Turrax Homogenizer Model SDT-1810 model ve marka homojenizatör kullanılmıştır.

3.1.2.11. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS)

Hasat edilen bitkilerin bünyesine biriktirdikleri metalleri mikrodalga ünitesinde yaktıktan sonra derişimini belirlemek ve elektroliz işlem sonrasında çözeltideki derişiminin tespit edilmesi için Agilent 7500ce marka ICP-MS kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Toprakların fiziksel ve kimyasal analizlerinin yürütülmesi

Sıfır-30 cm derinlikten alınan toprak örneğinin aşağıda verilen bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri bildirilen standart metotlara göre analiz edilmiştir.

- Toprak tepkimesi (pH) analizi
- Elektriksel iletkenlik analizi
- Tekstür analizi (hidrometre yöntemi)
- Organik madde tayini (Walkley Black yöntemi)
- Titrimetrik kireç tayini
- Toplam metal analizi

3.2.1.1. Toprak reaksiyonu (pH) analizi

Toprak örnekleri 1:1 toprak-su oranında ve suya doymun toprakta elektrotlarla sıvı arasında meydana gelen potansiyel farkın ölçülmesi prensibine göre cam elektrotlu pH metre ile tayin edilmiştir [Kacar, 1984].

3.2.1.2. Toplam tuz analizi (%)

Toprağın doymun ekstraktındaki elektriksel iletkenlik, iletkenlik ölçer (kondaktivimetre) aletiyle ölçülmüş ve elektriksel iletkenlikten hesaplanan % tuz olarak ifade edilmiştir [Soil Survey Staff, 1962].

3.2.1.3. Toprak örneğinin tane boyut dağılımının belirlenmesi (bünye)

Toprakların kum, silt ve kil fraksiyonları Bouyoucus (1951) tarafından bildirildiği şekilde hidrometre yöntemi kullanılarak yapılmış ve sonuçlar yüzde (%) olarak ifade edilmiştir. Toprağın tekstür sınıfı, tekstür üçgeninden yararlanarak tespit edilmiştir [Bouyoucos, 1951].

3.2.1.4. Organik madde ve toplam karbon (%) tayini

Kacar, [1984] tarafından bildirildiği şekilde modifiye Walkley-Black yöntemine göre tayin edilmiş, sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Walkey-Black yöntemiyle organik madde tayininde; toprağı potasyum dikromat ve sülfürik asit ile tepkimeye sokarak toprak içerisindeki organik karbonun potasyum dikromat ile oksitlenmesini (yükseltgenmesini) sağlamak ve oksitlenme için kullanılan miktardan arta kalan potasyum dikromatı standart demir sülfat ile titre etmek suretiyle toprakta bulunan karbonu saptayarak organik madde miktarının bulunması yöntemin prensibini oluşturur. Toplam organik karbon ise toplam organik maddenin % 58'inin organik karbondan oluştuğu varsayımıyla, organik maddenin 1,72'ye oranından hesaplanmıştır [Kacar, 1984].

3.2.1.5. Titrimetrik kireç tayini (%)

Kacar tarafından ifade edildiği şekilde Scheibler kalsimetresi ile tayin edilerek yüzde (%) olarak ifade edilmiştir. Ölçüm tekniği toprağın seyreltik hidroklorik asitle reaksiyona tabi tutulması ile karbonatlardan çıkan CO₂ gazının kapalı bir boruda tutularak hacminin ölçülmesi ve bu hacimden yararlanılarak toprağın kireç içeriğinin hesaplanması prensibine dayanır [Kacar, 1984].

3.2.1.6. Toprakta toplam metal analizi

Toprağın toplam metal analizi, mikrodalgada EPA 3051A metoduna göre yapılmış ve metallerin derişimleri Agilent marka 7500 ce model ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, standart sertifikalı bir toprak numunesi (CRM 7003) ile test edilmiştir [EPA, 2000].

3.2.2. Elektrokimyasal Analizler İçin Hasat Edilen Bitki Örneklerinin Hazırlanması

Saksı denemesinde fitoremediasyon kapasitesi en yüksek iki bitkinin yeşil aksamı yaş ve kuru (70 °C'de kurutulmuş) bitki materyali öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Bitki örnekleri kurutma fırınında (etüvde) 70 °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar 72 saat kurutularak nem hesaplanmıştır. Bitki ile ilgili verilerin tümü 70 °C'de sabit tartıma getirilen kütle olarak ifade edilmiştir.

Kök ve yeşil aksam olarak ayrı ayrı hasat edilen aspir ve yabani hint yağı bitkileri Hasat sonrası öğütülen bitkiler HNO₃ ile mikro dalga fırında çözünürleştirilerek elementlerin (Cd, Pb, Zn) derişimi Agilent 7500ce Model ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi)'de derişimleri saptanmıştır.

Bu amaçla 0,2 g bitki örneği 2 mL deiyonize su, 2 mL % 35'lik H₂O₂ ve 4 mL % 65'lik HNO₃ ile 45 dakika mikrodalga fırında çözünürleştirilmiştir. Üç paralel yapılan metal analizlerinin doğruluğu, metal içeriği belli standart sertifikalı bir bitki

örneğin (SRM 1573A) (domates yaprağı) aynı yöntemle analiz edilmesi ile kontrol edilmiştir.

3.2.2.1. Analizi gerçekleştirilen bitkilerde homojenizasyon testleri

Fitoremediasyon sonrası hasat edilen bitkilerde elektrokimyasal yöntemle yüksek oranda metal giderim veya geri kazanımını sağlamak amacıyla 2 g bitki örneği 0,5 M ve 1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 3 dakika homojenizatörde ve 8 dakika ultrasonik homojenizatörde çözdürülmüş ve elde edilen çözeltide Zn (II), Pb(II) ve Cd(II) derişimi ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Ultrasonik homojenizasyon işleminde 1:20 katı:sıvı oranında 2 g alınan kuru bitki örnekleri 40 mL 0,5 ve 1 M H₂SO₄ ile ultrasonik olarak 8 dakika süre ile çözünürleştirilmiştir. Metal içeriğinin belirlenmesi amacıyla 2'şer dakika aralıklarla 8. dakikaya kadar 0,5 mL örnek alınmış ve ortam sıcaklığı ölçülmüştür. Sıfırınıcı dakikada 25°C olan çözelti sıcaklığı, 8. dakikada 90°C'ye ulaşmıştır.

3.2.2.2. Farklı H₂SO₄ derişimlerinin Zn (II), Pb(II) ve Cd(II) çözünürlüğüne etkisinin belirlenmesi

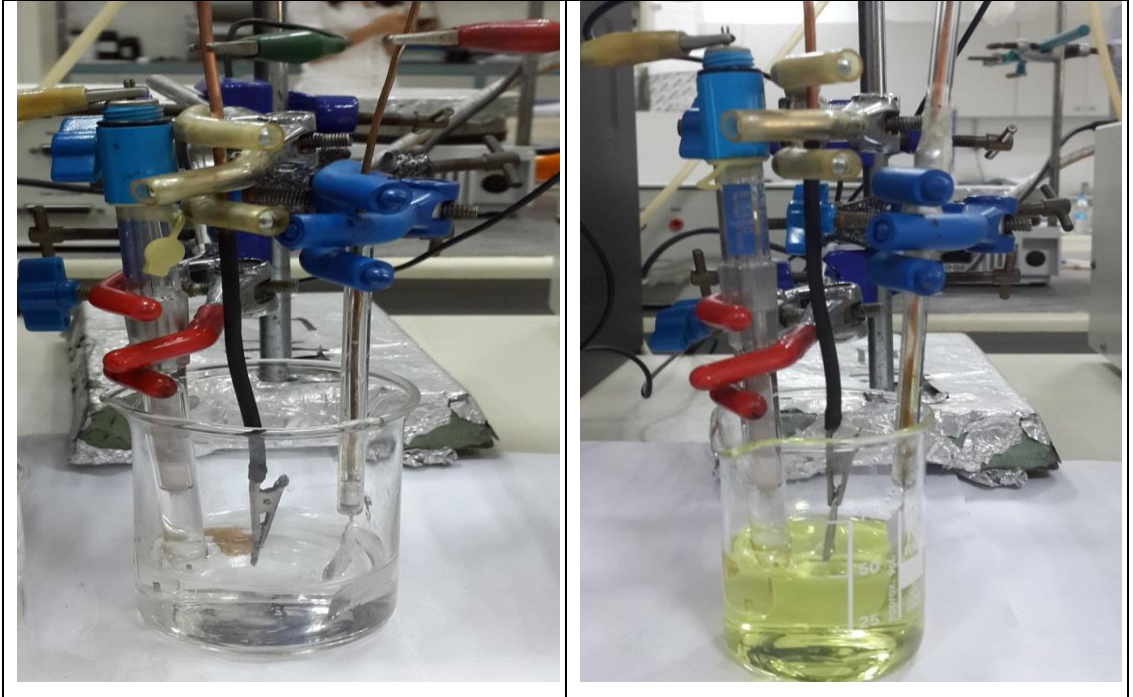
Farklı H₂SO₄ derişimlerinin Zn (II), Pb(II) ve Cd(II) çözünürlüğüne etkisinin belirlenmesi amacıyla bitkilerin farklı derişimlerde H₂SO₄ (0,5 M ve 1 M) ile homojenizasyonu sağlanarak Zn (II), Pb(II) ve Cd(II) çözünürlüğüne etkisi belirlenmiştir.

Zamana bağlı olarak çözünme miktarını belirlemek için 2'şer dakika aralıklarla 1 mL çözelti alınarak Cu, Pb, Zn derişimi ICP-MS saptanmıştır. Çözünürleştirme işlemini takiben Whatman No 42 mavi bant filtre kağıdından filtre edilen katı materyal, 70 °C 'de sabit tartıma getirilerek tartılmıştır.

3.2.2.3. İndirgenme potansiyelinin belirlenmesi

İndirgenme deneyleri ve hücre potansiyelinin elektrokimyasal olarak bitkideki Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla, elektroliz işlemi için 2 g bitki örneği, H₂SO₄ ile ekstraksiyon işleminde belirlendiği şekilde homojenizatör ve ultrasonik homojenizatör ile çözünürleştirilmiştir. Sülfirik asit ile ekstrakte edilen bitki örneklerinin 50 mL ekstraksiyon çözeltileri filtre edildikten sonra elektrolize tabii tutulmuştur. Ayrıca Cd, Pb ve Zn içeren bir standart çözelti hazırlanarak benzer şekilde elektrolize tabii tutulmuştur. Elektroliz öncesi ve sonrası EC ve pH değerleri ölçülmüştür.

Elektroliz işlemi için karşıt elektrot olarak yaklaşık 2 cm² yüzey alanına sahip Pt elektrot ve çalışma elektrotu olarak 2 cm² yüzey alanına sahip Pb elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrotu dönüşümlü voltamogram yöntemiyle potansiyostatta yapılan ölçüm sonuçlarına göre belirlenmiştir. Potansiyostatta (CH 600A) standart çözeltide ve bitki çözeltisindeki Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının en iyi indirgenme piki elde edilmiştir. Elektroliz işlemi ise belirlenen potansiyelde (-0,6 V) elektroliz hücresinde elektrokimyasal olarak indirgenmiştir.



Şekil 3. 4. Uygun asit çözeltisini belirlemek amacıyla sülfirik asit (H₂SO₄) ve nitrik asitle (HNO₃) yapılan potansiyel belirleme çalışmaları

Çözünme ve elektrokimyasal indirgenme işlemlerine başlanmadan önce test amaçlı farklı derişimlerde H_2SO_4 ve HNO_3 içinde çözünmüş 50 mg/L Cd, Pb ve Zn (titrisol) içeren tanık çözeltide çalışma elektrotları (Pb veCu) ve indirgenme potansiyelleri araştırılmıştır. Elektroliz işleminde sabit akımı sağlamak için bir güç kaynağı, güç kaynağından çıkan akım ve direnci ölçmek için bir multimetre cihazı kullanılmıştır. Ön denemelerde HNO_3 çalışma elktrodlarını çözdüğünden H_2SO_4 tercih edilmiştir. Bitki çözeltisiyle belirlenen potansiyellerde yapılan elektroliz işlemleri 3 saat boyunca belli zaman aralıklarında (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 dakika) hücreden 0,5 mL elektrolit çözeltisi alınarak iyon derişimi ICP-MS'de belirlenmiştir. Çoklu metal kazanım %'sinin hesabında zamana bağlı olarak hücreden alınan çözeltideki Cd, Pb ve Zn derişiminin ICP-MS ile belirlenmesinden hesaplanmıştır. Elektroliz çözeltisinin başlangıç ve bitiş pH'sı ve EC'si ölçülerek kayıt edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. TOPRAK MATERYALİNİN ELEMENTEL İÇERİĞİ

Kadmiyum, Pb, Zn ile kirlenmiş toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Kullanılan toprak örneğinin bazı fiziksel, kimyasal özellikleri ve standart sapmaları

Özellik	Kirli Toprak	Kaynaklar
pH (1:1)	8,00±0,01	Kacar, 1995
Tuz (%)	0,028±0,001	Soil Survey Staff, 1951
Kum (0,02-2 mm) (%)	84,6±2,3	Bouyoucus, 1952
Silt (0,002-0,02 mm) (%)	8,4±0,5	Bouyoucus, 1952
Kil (<0,002 mm) (%)	7,0±0,6	Bouyoucus, 1952
Tekstür sınıfı	CL (Killi tın)	Bouyoucus, 1952
Kireç (CaCO ₃) (%)	7,26±0,41	Loeppert vd., 1996
Organik madde (%)	5,27±0,24	Kacar, 1995
Organik C (%)*	1,41	Kacar, 1995

4.2. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN NEM VE SICAKLIĞIN KURU KÜTLE ÜZERİNE ETKİSİ

Aspir ve yabani hint yağı bitkisinin yeşil aksamındaki başlangıçtaki yaş ve 70 °C'deki kütle kaybından nem içeriği % olarak 4.1'deki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$[(100\text{-kuru kütle})/\text{yaş kütle}] \times 100 \quad (4.1)$$

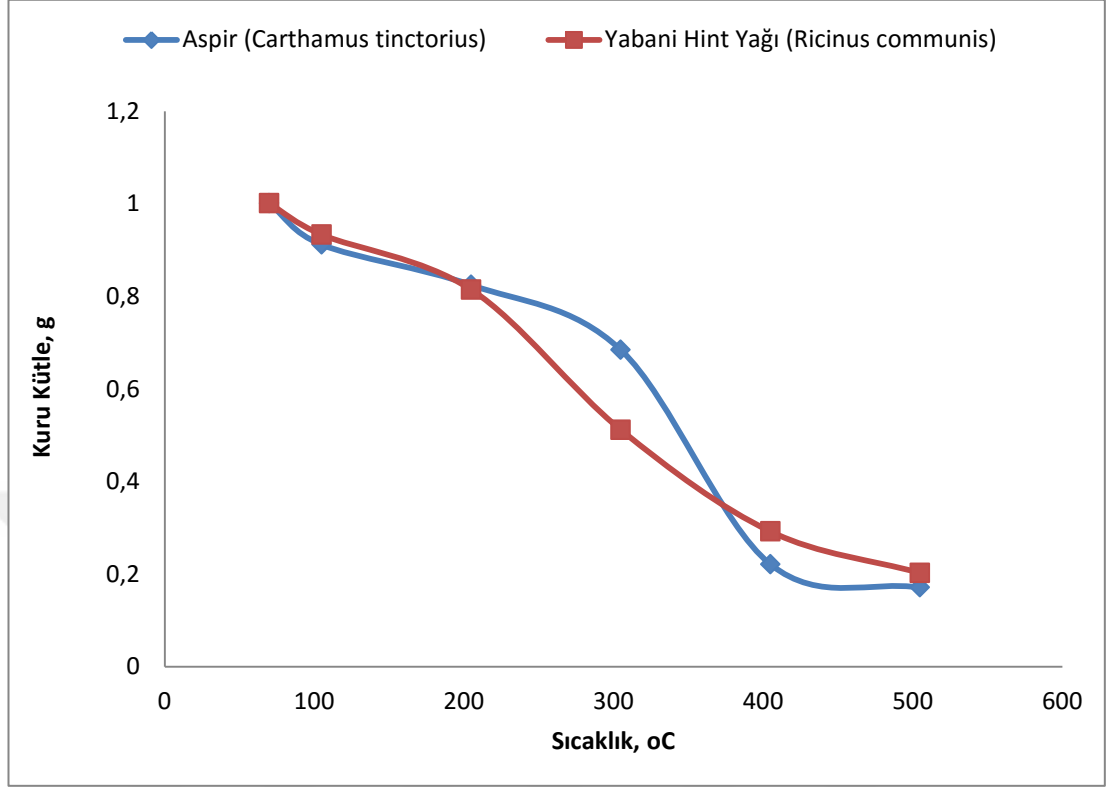
Aspir ve yabani hint yağı bitkisinin yeşil aksamının sırayla nem içeriği % 80 ve % 85 olarak belirlenmiştir. Aspir ve yabani hint yağı bitkisinin yapısındaki organik ve inorganik madde içeriğinin belirlenmesi için aynı zamanda sıcaklığın kuru kütle üzerine etkisini belirlemek amacıyla bitkinin yaş kütlesi kontrol olarak alınmış, etüvde 70°C'de kurutulan bitki örnekleri kül fırınında farklı sıcaklıklarda

kurutularak (105, 205, 305, 405 ve 505 °C) kütle kaybı hesaplanmıştır (Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1). Artan sıcaklık sonrasında oluşan kül, inorganik omaddelerin kanıtıdır. Yeşil aksam ve kökün 70 °C'de kurutularak çözeltiye alınmasına alternatif olarak doğrudan asitte mineral küllerin çözünmesinde önerilebileceği varsayımıyla yapılan çalışmada en yüksek sıcaklıkta (505 °C) toplam kütleinin % 20'sinin mineral formda kaldığı görülmüştür.

Sıcaklığın aspir ve yabani hint yağı bitkisinin kuru kütlesi üzerine etkisi belirlenirken 70 °C'de 1 g kütle esas alınmıştır. Aspir ve yabani hint yağı bitkisinin 70 °C'de ki 1 g kütlesi sırayla 5,13 ve 6,66 g yaş bitki kütlesine denk olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.2). Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1'de görüldüğü üzere her iki bitki kütlesi sıcaklıkla azalmıştır. Aspirin kuru kütlesi (0,1708 g), yabani hint yağı kuru kütlesinden (0,2020 g) daha az bulunmuştur.

Çizelge 4. 2. Sıcaklığın aspir (*Carthamus tinctorius*) ve yabani hint yağı (*Ricinus cominnsus*) bitkilerinin kuru kütlesi üzerine etkisi

	Aspir (<i>C. tinctorius</i>)	Yabani Hint Yağı (<i>R. communis</i>)
Sıcaklık	Kuru Kütle (g)	Kuru Kütle (g)
Yaş Bitki (Kontrol)	5,13±0	6,66±0
70 °C	1,001±0,0004	1,001±0,0014
105 °C	0,9119±0,0369	0,9335±0,0419
205 °C	0,8247±0,0267	0,8145±0,0293
305 °C	0,6842±0,0856	0,5115±0,1427
405 °C	0,2209±0,0959	0,292±0,0752
505 °C	0,1708±0,04716	0,2024±0,0529



Şekil 4.1. Sıcaklığın aspir ve yabani hint yağı bitkisinin kuru kütlesi üzerine etkisi

4.3. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN TOPLAM METAL DERİŞİMİ

Bitkideki toplam element içeriğinin belirlenmesi mikrodalga yöntemiyle bitkinin tamamı çözünürleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Seçilen aspir ve yabani hint yağı bitkilerinin yeşil aksamındaki başlangıç toplam çoklu metal (Cd, Pb ve Zn) derişimi Çizelge 4.3.'de verilmiş ve Kabata-Pendias [1992]'a göre bitkideki normal ve kritik derişim aralığına göre değerlendirilmiştir. Aspir bitkisinin yeşil aksamındaki Cd, Pb ve Zn derişimi yabani hint yağı bitkisinininkinden daha fazla bulunmuştur (Çizelge 4.2). Yabani hint yağı bitkisinin aksine, aspir bitkisi için Cd, Pb ve Zn derişiminormal derişim aralığının oldukça üzerinde bulunmuştur. Aspir bitkisi için Pb derişimi kritik derişim aralığı içinde iken Cd ve Zn değerleri için kritik derişim aralığının üzerinde bulunmuştur (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Aspir ve yabani hint yağı bitkilerinin gövdesindeki başlangıç toplam çoklu metal derişimi ve bitkideki normal ve kritik derişim aralığı [Kabata-Pendias, 1992]

Element	Örnekteki Derişim mg/kg KK*		Normal Derişim Aralığı, mg/kg KK	Kritik derişim Aralığı, mg/kg KK
	Aspir	Yabani Hint Yağı		
Cd	75,75	2,57	0,10-2,40	5-30
Pb	111,05	8,00	0,2-20,00	30-300
Zn	691,75	214,88	1-400	100-400

*KK:Kuru Kütle

Aspir ve yabani hint yağı bitkilerinin kökündeki başlangıç toplam çoklu metal (Cd, Pb ve Zn) derişimi Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Yeşil aksama ağır metal derişimlerine benzer şekilde aspir bitkisi yabani hint yağı bitkisinin kökünden 2,7 kat Cd, 4,5 kat Pb ve 3,6 kat Zn daha fazla biriktirmiştir. Her iki bitkide de yeşil aksamına oranla bitki kökleri daha fazla multimetal akümüle etmiştir.

Çizelge 4. 4 .Aspir ve yabani hint yağıbitkilerinin kökündeki başlangıç toplam çoklu metal derişimi

Element	Örnekteki Derişim mg/kg KK	
	Aspir	Yabani Hint Yağı
Cd	576,25	212,88
Pb	1500,00	330,00
Zn	3676,25	1016,25

Aspir ve yabani hint yağıbitkilerinin Cd, Pb, Zn bu bitkilerin mikrodalgada çözünürleştirilmesiyle önceden ICP-MS'de tespit edilmiştir. Bitkiler Cd, Pb, Zn derişimleri açısından bitkideki olağan ve kritik değerlerdeki derişimleri Kabata-Pendias'a Çizelge 4.3'de ki gibi değerlendirmiştir.

4.4. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ

Mikrodalga yöntemiyle bitkinin tamamı çözünürleştirildiğinden bu derişim bitkinin maksimum çözünme derişimi olarak esas alınmıştır. Mikrodalga yöntemiyle ICP-MS'de aspir ve yabani hint yağibitkisinin kök ve yeşil aksam toplam çoklu metal derişimi Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4. 5. Aspir ve yabani hint yağı bitkisinin kök ve yeşil aksam toplam çoklu metal derişimi

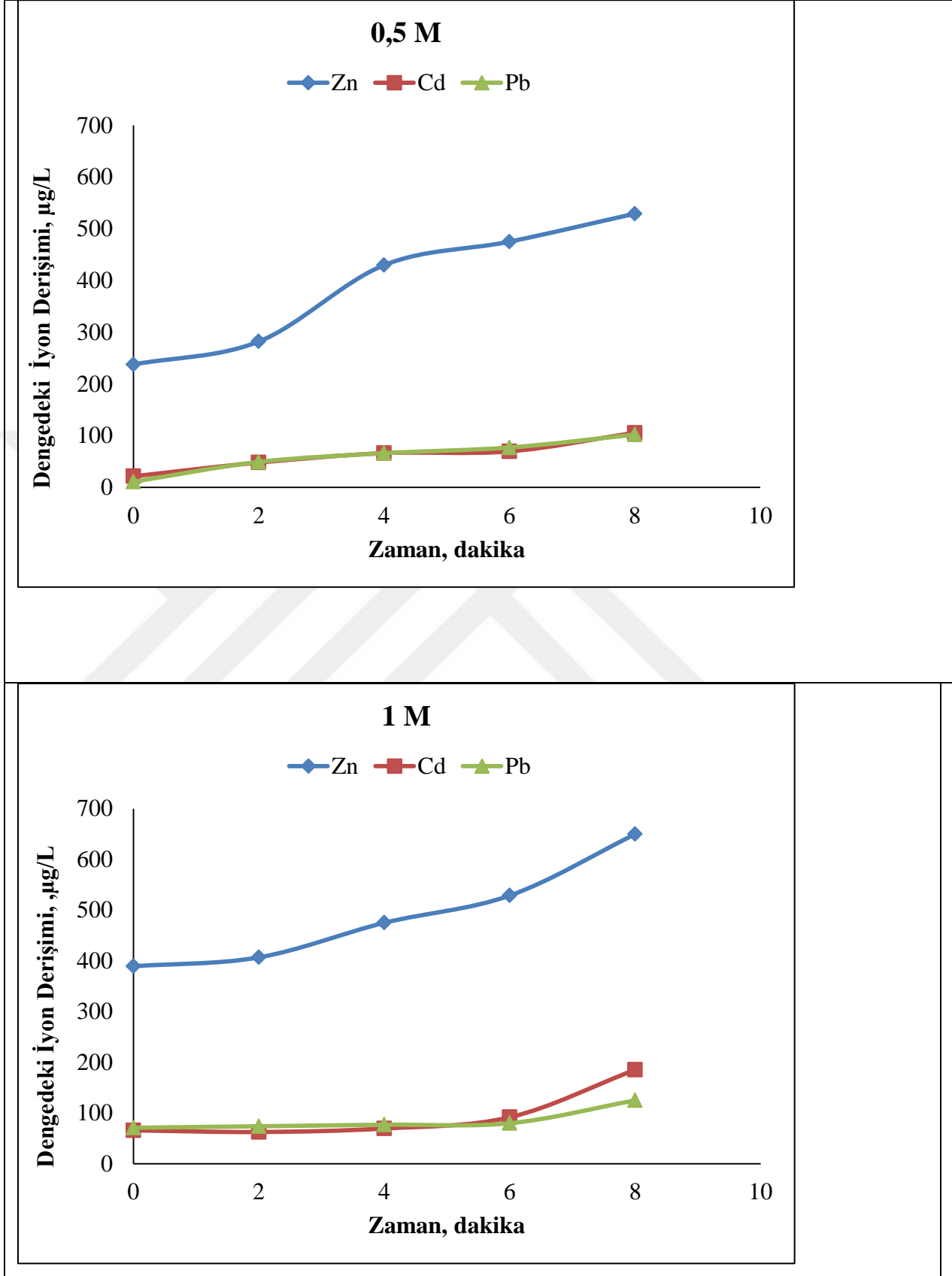
Metal	Metal Derişimi, µg/L			
	Aspir		Yabani Hint Yağı	
	Yeşil Aksam	Kök	Yeşil Aksam	Kök
Cd	606	4610	21	1703
Pb	888	12000	64	2640
Zn	5534	29410	1719	8130

Elektroliz işleminin öncesi bitkiyi çözünürleştirme ve metalleri çözeltiye alma aşamasında homojenizasyon ve ultrasonik homojenizasyon işleminde 0,5 M ve 1 M H₂SO₄ tercih edilmiştir.

Ultrasonik homojenizasyon ile elde edilen çözünürlük oranları, Çizelge 4.5'te verilen mikrodalgadaki çözünürlük değerleri referans alınarak karşılaştırılmıştır. Ultrasonik işlem sonucu zamana bağlı olarak Cd, Pb ve Zn derişimi artmasına rağmen maksimum verim 8. dakikada Cd için % 30 oranında elde edilmiştir (Çizelge 4.6 ve Şekil 4.2).

Çizelge 4. 6. Ultrasonik homojenizasyon işleminde 0,5 M ve 1 M H₂SO₄ ile zaman bağlı çoklu metal çözünürlük verimi

Zaman, dakika	0,5 M H ₂ SO ₄			1 M H ₂ SO ₄		
	Zn, %	Cd, %	Pb, %	Zn, %	Cd, %	Pb, %
0	4,29	3,54	1,24	7,04	10,88	8,04
2	5,10	7,92	5,56	7,35	10,34	8,37
4	7,76	10,93	7,48	8,58	11,48	8,72
6	8,58	11,48	8,72	9,55	15,14	9,05
8	9,56	17,41	11,54	11,74	30,60	14,14



Şekil 4. 2. Ultrasonik homojenizasyon işleminde 0,5 M ve 1 M H₂SO₄ ile çoklu metal çözünürlüğünün zamanla değişimi (% 50 Güç, 1 M H₂SO₄)

Ultrasonik homojenizasyon ile yapılan çözünürleştirme işlemi homojenizasyon işlemi ile 5 dakika süreyle yapılarak Cd, Pb ve Zn çözünürlük verimleri karşılaştırılmıştır. Aspir bitkisini yeşil aksamında 0,5 ve 1 M H₂SO₄ ile yapılan homojenizasyon işleminde Cd, Pb ve Zn çözünürlüğü ICP-MS cihazında belirlenerek % verimleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Çizelge 4.7.'da gösterilen değerlere göre uygun asit derişimi 1 M H₂SO₄ olarak bulunmuştur.

Aspir bitkisinin yeşil aksamında yapılan homojenizasyon işleminde Cd, Pb ve Zn çözünürlüğü ultrasonik homojenizasyon işleminden daha fazla elde edilmiştir. Homojenizasyon işleminde ise 1M H₂SO₄ ile yapılan Cd, Pb ve Zn çözünürlüğü 0,5 M H₂SO₄'den daha fazla bulunmuştur. Elektroliz işlemi öncesi bitkiyi çözünürleştirme ve metalleri çözeltiye almaaşamasında 0,5 M ve 1 M H₂SO₄ ile 5 dakika süreyle yapılan homojenizasyon işlemi tercih edilmiştir.

Çizelge 4. 7. Aspir bitkisinin yeşil aksamına uygulanan homojenizasyon işleminin çözünürlük verimine etkisi

0,5 M H ₂ SO ₄			1 M H ₂ SO ₄		
Zn, %	Cd, %	Pb, %	Zn, %	Cd, %	Pb, %
35	38	63	71	77	85

Çizelge 4. 8. Mikrodalga ve homojenizasyon yöntemiyle çözünürleştirilen aspir ve yabani hint yağı bitkilerin aksamlarındaki bulunan Cd, Pb ve Zn derişimi

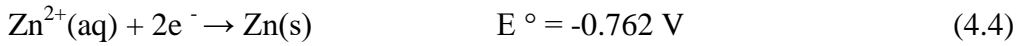
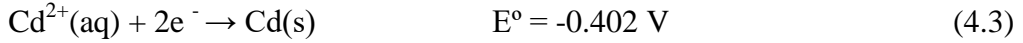
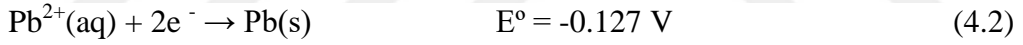
Bitki Aksamı	Katı-Sıvı Oranı	pH (0,5 M-1 M)	Mikrodalga İşlemi			Homojenizasyon İşlemi (0,5 M H ₂ SO ₄)			Homojenizasyon İşlemi (1 M H ₂ SO ₄)		
			Ce (µg/L)			Ce (µg/L)			Ce (µg/L)		
			Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
Aspir -Gövde	1:125	0,59-0,52	5534	606	888	1947	232	563	3949	466	751
Aspir-Kök	1:125	0,63-0,56	29410	4610	12000	3016	348	2005	5456	590	2325
Yabani Hint Yağı-Gövde	1:125	0,59-0,47	1719	21	64	2020	82	568	2319	321	1231
Yabani Hint Yağı-Kök	1:125	0,31-0,17	8130	1703	2640	22669	3597	2040	43051	5655	3498

C_e=elektroliz sonrası ölçülen iyon derişimi

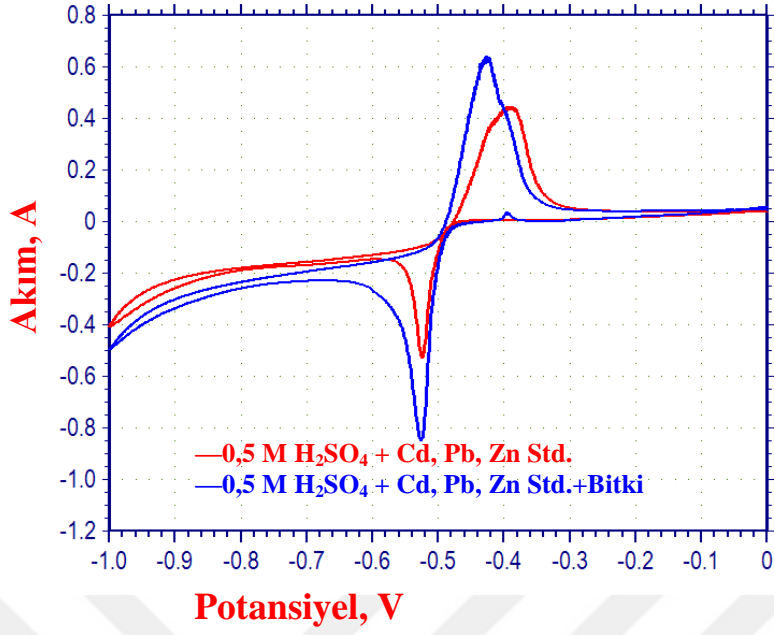
4.5. ELEKTROKİMYASAL İNDİRGEME YÖNTEMİYLE BİTKİLERDEN METAL GİDERİMİ/GERİ KAZANIMI

Fitoremediasyon sonrasında hasat edilen bitkinin ikincil kirletici olması sebebiyle elektrokimyasal yöntem bu bitkinin yeniden değerlendirilebilmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle metal giderimi ve geri kazanımı günümüzde pahalı olmasına rağmen kullanımı giderek yaygınlaşan bir yöntemdir. Bitki bünyesinde bulunan ağır metallerin katyonik formda (Cd (II), Pb(II), Zn(II)) çözeltiye geçirildikten sonra elektrokimyasal yöntemle bu metallerin metalik forma (Cd⁰, Pb⁰ ve Zn⁰) en yüksek oranda indirgenmesi sağlanmıştır.

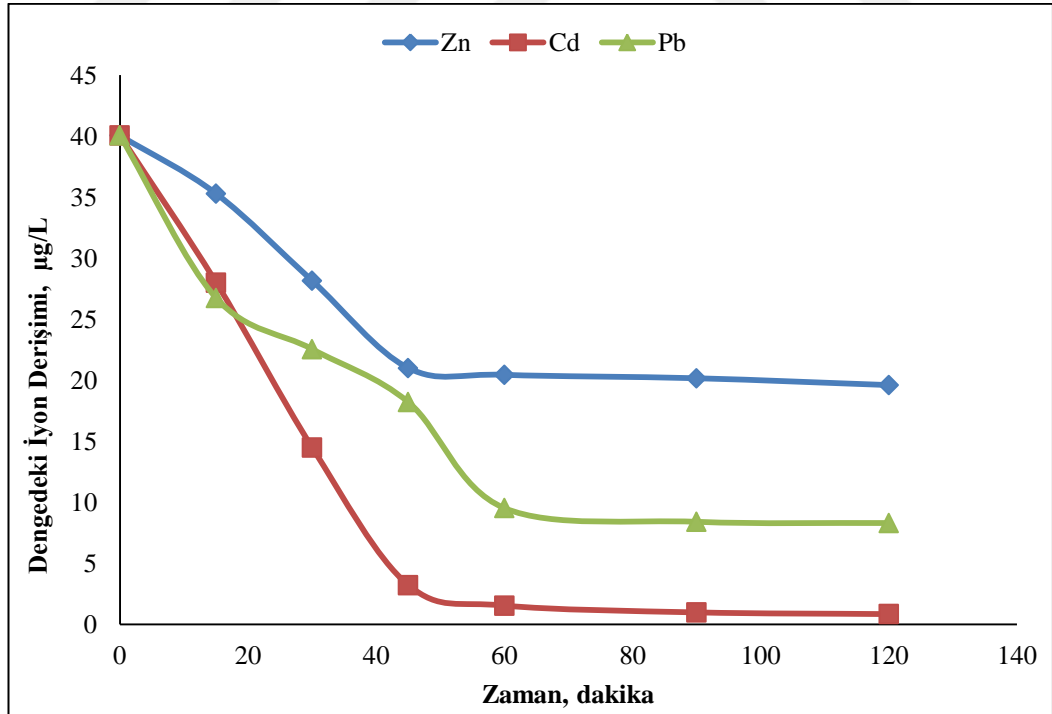
Standart hidrojen elektrod (SHE) potansiyeline göre Cd, Pb ve Zn'un yüzeyler arasındaki reaksiyonu ve yarı hücre potansiyeli (E⁰) (25 °C) aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.



Dönüşümlü voltametri tekniği, elektoliz işlemine başlamadan önce elektrokimyasal indirgeme potansiyelini tespit etmek amacıyla kullanılmıştır. Toplam 40 mg/L Cd, Pb ve Zn içeren karışım standardı (0,5 M ve 1 M H₂SO₄ içinde) ve bitki çözeltisi ile alınan dönüşümlü voltametre ölçümüne göre en uygun indirgeme potansiyeli -0.6 V (Şekil 4.3) ve en uygun çalışma elektrodu olarak Pb elektrod olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 3. Bitki çözeltisi, 0,5 M H₂SO₄ ve 40 mg/L Cd, Pb ve Zn standart çözeltisinde Pb elektrot üzerinde Cd, Pb ve Zn indirgenmesinin potansiyostatda karşılaştırılması (pH 0,50) (Tarama Hızı 0,02 V/s).



Şekil 4. 4. 40 mg/L Cd, Pb ve Zn (0,5 M H₂SO₄ içinde) içeren bir standart çözeltiden -0,6 V potansiyelde 2 saatlik elektroliz süresi sonunda çözeltiden uzaklaştırılan Cd, Pb ve Zn giderimi

Toplam 40 mg/L Cd, Pb ve Zn (0,5 M H₂SO₄ içinde) içeren bir standart çözeltinin -0,6 V potansiyelde 2 saatlik elektroliz süresi sonunda çözeltiden Cd, Pb ve Zn giderimi Şekil 4.4'te verilmiştir. Başlangıç derişimi 2 saat elektroliz sonrası Cd, Pb ve Zn derişimi sırayla 0,84, 8,3 ve 19,6 mg/L'ye düşmüş olup giderim verimi artandan azalana Cd (% 84)>Pb (% 33)>Zn (% 12) şeklinde sıralanmıştır.

Ibanez vd., [2008]'nin 1 M'lık H₂SO₄ ortamında yapmış olduğu elektrokimyasal geri kazanım çalışması da gösteriyor ki Ni indirgenmesine kıyasla en yüksek giderim Cd geri kazanımı ile % 90'dan daha büyük bir değerle sağlanmıştır. Tez kapsamında yapılan elektrokimyasal indirgeme aşamasında Çizelge 4.9 'de belirtildiği gibi aspir bitkisinin yeşil aksamındaki en yüksek giderim Cd metali için % 82 oranında 1 M'lık H₂SO₄ ortamında sağlanmıştır. Kadmiyum giderimi için 1 M'lık H₂SO₄ çözeltisinin uygun elektrolit olarak seçildiğinin göstergesiye Pb elektrot yerine Cd elektrotunun verimin daha yüksek oranlarda elde edilmesi için kullanılabileceğini Ibanez vd. [2008] yapmış olduğu çalışmada göstermiştir.

Ascensao vd., [2011] yaptığı çalışmanın sülfat klorür çözeltisi içerisinde ve bu tez çalışmasına benzer şekilde Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn (II) çoklu metalleriyle tek bir hücredeki elektrokimyasal indirgeme işlemi yapılmış. Yapılan çalışma sonucuda en yüksek giderimi Cd²⁺ için % 92 oranında ve en düşük metal gideriminin de Zn²⁺ iyonunda sağlanması çalışmamızı bir nebze de olsa destekler niteliktedir.

Homojenizatör prosesiyle çözünürleştirilen aspir ve yabani hint yağı bitkilerinin iyonik metal derişimleri tespit edildikten sonra 2 saatlik -0,6 V potansiyelde elektroliz işlemine tabii tutulmuştur. Elektroliz işlem süresince 0, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120.dakikalarda alınan örneklerin iyonik metal derişimi ICP-MS cihazında tespit edilmiştir. Elektroliz işlemi sonrasında tespit edilen Cd, Pb, Zn iyon derişimlerinin Çizelge 4.9'de ki gibidir.

Çizelge 4. 9. Homojenizatör prosesinden sonra uygulanan elektroliz işleminin iyonik metal derişimine etkisi

Bitki Aksamı	0,5 M H ₂ SO ₄						1 M H ₂ SO ₄					
	C _b (µg/L)			C _e (µg/L)			C _b (µg/L)			C _e (µg/L)		
	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
Aspir -Gövde	232	563	1947	59	332	988	466	751	3949	84	288	1597
Aspir-Kök	348	2006	3016	132	495	443	590	2325	5456	93	320	1713
Yabani Hint Yağı-Gövde	82	568	2020	18	300	1026	321	1231	2319	272	564	1942
Yabani Hint Yağı-Kök	3597	2040	43051	1640	3034	18614	5655	3498	43051	3948	2900	28853

C_b=başlangıç iyon derişimi; C_e=elektroliz sonrası ölçülen iyon derişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Fitoremediasyon sonrası ağır metali bünyesinde biriktiren bitkilerin tehlikeli atık sınıfına girmesi fitoremediasyonun ardından uygulanabilecek yöntemlerin geliştirilmesi için önemli bir nedeni ortaya koymaktadır.

Bu amaca yönelik olarak gerçekleştirilen bu çalışmada çoklu metal (Cd, Pb ve Zn) ile kirlenmiş bir toprakta uygun iklim şartları sağlanarak yabani hint yağı (*Ricinus communis*) ve aspir (*Carthamus tinctorius*) bitkileri ekilmiştir. Kirli toprağın arıtımını sağlayan bu bitkiler bünyesine toksik metalleri akümüle ettikten sonra ikincil kirletici olma durumunun önüne geçilmesi için hasatın ardından homojenizasyon ve elektro çökürme prosesleri uygulanmıştır. Bu sayede kontamine olmuş bitkilerin bertarafında uygun yöntemin sağlanması için de literatüre katkısı olacaktır.

Kadmiyum, Pb ve Zn ile kirlenmiş % bir toprakda yaklaşık 12 hafta boyunca yabani hint yağı (*Ricinus communis*) ve aspir (*Carthamus tinctorius*) bitkileri yetiştirilmiştir. Yetiştirilen bitkilerin fitoremediasyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla hasat edilen bitkilerin kuru kütleleri HNO₃ ile mikrodalga yöntemiyle yakılarak çözünürleştirilip ICP-MS cihazında toplam çoklu metal Cd, Pb ve Zn içeriği tespit edilmiştir. Tamamen kirli toprakta yetiştirilen aspir ve yabani hint yağı bitkilerinin biriktirdiği metal derişimleri yeşil aksam ve kökte ayrı ayrı tespit edilmiştir. Aspir yeşil aksamındaki derişimi Cd, Pb ve Zn için sırasıyla 606, 888 ve 5534 µg/L; kökündeki ise sırasıyla 4610, 12000 ve 29410 µg/L olarak tespit edilmiştir. Yabani hint yağı yeşil aksamındaki Cd, Pb ve Zn derişimi sırasıyla 21, 64 ve 1719 µg/L; kökündeki ise sırasıyla 1703, 2640 ve 8130 µg/L 'dir.

En yüksek fitoremediasyon kapasitesine sahip olan bu iki bitkinin kuru kütlelerinin çözünürleştirme işlemi ultrasonik homojenizatör ve homojenizatörde test edilmiştir. Her iki test yöntemi için 0,5 M ve 1 M'lık H₂SO₄ çözeltileriyle

denenmiştir. Ultrasonik yöntem ile 8. dakika sonunda en yüksek çözünürlük %30 olarak tespit edilirken homojenizatör işleminde 5 dakikadaki maksimum çözünme oranı 1M H₂SO₄ çözeltisinde % 80 oranında tespit edilmiştir. Elektro çöktürme işlemi öncesinde bitkideki çoklu metallerin çözeltiliye geçirilmesi için homojenizatör enerji ve giderim verimi açısından tercih edilmiştir. Homojenizasyon sonrasında çözeltiliye alınan Cd, Pb, Zn derişimi aspirin yeşil aksamında sırasıyla; 466, 751, 3949 µg/L iken aspirin kök aksamında ise 590, 2325 ve 5456 µg/L olarak belirlenmiştir. Yabani hint yağı bitkisinin yeşil aksamı için (Cd, Pb, Zn); 321, 1231, 2319 µg/L iken kök aksamı için bu değer 5655, 3498 ve 43051 µg/L'dir.

Homojenizatörde çözeltiliye geçen Cd, Pb, Zn metal iyonlarının elektroçöktürme yöntemi ile geri kazanım işlemi 2 saat süre ile asidik elektrolit içerisinde yapılmıştır. Elektroçöktürme işlemleri için en uygun potansiyel -0,6 V olarak, en uygun çalışma elektrodu ise Pb elektrod olarak belirlenmiştir. Elektrolizde kimyasal ekstraksiyon çözeltisi olarak 0,5 ve 1 M H₂SO₄ kullanılmıştır ve bu proses süresince 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dakikalarda 0,5'er mL örnekler alınıp ICP-MS'te analiz edilerek iyonik metal derişimleri için tespit edilmiştir. Elektro çöktürme prosesi sonucunda en yüksek metal giderim/geri kazanım oranını aspir bitkisinde sağlanmıştır. Aspir bitkisinin kök aksamındaki Pb metalinin % 86'sının giderimi 1 M'lık H₂SO₄ çözeltisinde sağlanmıştır. Aspir yeşil aksamı için bu değer Cd metali için 1 M'lık çözeltide % 82 olarak tespit edilmiştir. Yabani hint yağı bitkisinin yeşil aksamındaki en yüksek geri kazanım Cd metalinden 0,5 M H₂SO₄ çözeltide % 78 oranında sağlanmıştır. Kök aksamındaki en yüksek geri kazanım Zn metalinden 1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde % 33 oranında sağlanmıştır.

5.2. ÖNERİLER

Fitoremediasyon yöntemi sonrasında uygulanacak yöntemlerin literatüre daha fazla katkısı olması açısından ekonomik ve metal geri kazanım/giderim verimliliğinin büyük ölçüde önemli olduğunu ifade etmek gerekir. Kadmiyum, Pb, Zn metallerinin yanı sıra doğanın büyük oranda maruz kalma olasılığı fazla olan

diğer metallerin fitoremediasyon sonrasında elektrokimyasal yöntemle “sıfır” a yakın oranda giderilmesi için parametrelerin geliştirilmesi avantaj sağlayacaktır.

Homojenizasyon işlemlerinde bitkideki metallerin çözelti ortamlarına % 100 verimle geçirilmesi için uygun asidik ortamlar sağlanılabilir. Bu sayede homojenize edilen bitkiden elektrokimyasal yöntemle metal geri kazanım işlem verimine doğrudan katkı sağlanacaktır.

Elektrokimyasal yöntemin uygulanması aşamasında metal geri kazanım/giderim oranını arttırmak için alternatif çalışma elektrotları araştırılmalı çözeltiye uygulanacak potansiyeller araştırılmalı bu testlerin enerji ve giderim açısından verimli ve ekonomik olmasına yönelik çalışmalar daha da geniş tutulmalıdır.

Homojenizasyon ve elektroçöktürme proses veriminin maksimum düzeye çıkarılması bu sayede elektrokimyasal uygulamalarının önemli bir dezavantajı olarak ekonomik kayıpların yüksek olmasında bir nebze önüne geçecektir. Elektrokimyasal yöntem sonrasında kalan çözelti ve katı maddelerin çalışma ortamına bağlı olarak gübre üretimine katkı sağlayacak şekilde de değerlendirilebilmesi konusunda ek çalışmalar yürütülmesi önerilmektedir.

Elektroçöktürme esnasında her üç metal birlikte metalik forma indirildiğinden kimyasal ve elektrokimyasal olarak birbirinden ayrılması araştırılmalıdır.

Çevreyi kirleticilerden korumak, kirlenmiş ortamları iyileştirmek ekosistemin sürdürülebilirliği için gereklidir. Tüm bu olguları gerçekleştiren fitoremediasyon yönteminde toprak arıtıldıktan sonra atık bitkinin değerlendirilmesi amacıyla ardışık olarak uygulanan kimyasal ekstraksiyon ve elektrokimyasal indirgeme yönteminin geliştirilmesi ve uygulamaya aktarılması çevresel açıdan çok önemlidir.

KAYNAKLAR

Ascensao, C., Ciríaco, L., Pacheco, M., and Lopes, A. “Metal Recovery from Aqueous Solutions”, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(5), 349-359, (2011)

Asri Öktüren, F ve Sönmez, S., “Ağır metal toksisitesinin bitki metabolizması üzerine etkileri”, *Derim Dergisi*, (2007).

Başalmaa, D. ve Pashazadeha, M. “Hintyağının (*Ricinus communis*) Önemi, Bitkisel Özellikleri ve Tarımı“, *U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2: 57-56, (2011)

Beşkök, A. ve Çelik, B. “Mikro-Akışlı Sistemlerde Elektrokinetik Taşıma “I. Ulusal Havacılık ve Uzay Konferansı, İstanbul, (2008).

Bilgin, M. ve Akıncı, G. “Petrol hidrokarbonları ile kirlenmiş doğal toprağın elektrokinetik yöntemle arıtımı “, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12:2, (2010).

Bracmort, K., “Biomass: Comparison of Definitions in Legislation” *Congressional Research Service Report*, 16s., (2015).

Bouyoucos, G. J., “A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of soils”, *Agronomy Journal*, 43(9), 434-438, (1951).

Chibuike, G. U. and Obiora, S. C. “Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods” *Applied and Environmental Soil Science*, 1-12, (2014).

Çiftçi, A. ”Diazonyum Tuzu İndirgemesi İle Hazırlanan Yüzeylerin Elipsometrik ve Elektrokimyasal Metotlarla İncelenmesi”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 105 s., (2009).

Duffus, J. "Heavy Metals"- A meaningless term? Pure and Applied Chemistry, 74: 793-807, (2002).

Dağhan, H., Köleli, N., Uygur, V., Arslan, M., Önder, D., Göksun, V. ve Ağca, N., "Kadmiyum ile kirlenmiş toprakların fitoekstraksiyonla arıtımında transgenik tütün bitkisinin kullanımının araştırılması", Toprak Su Dergisi; 1 (1): 1-6, (2012).

Doğan, M., "Cumaovası Perlit'inin Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 71 s., (1997).

Eke, M., "Nikel Hiperakümülatörü *Thlaspi Elegans Boiss*'dan Nikelin Asitle Ekstraksiyonu ve Elektrokimyasal Yolla Metal Olarak Geri Kazanımının Araştırılması", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 68 s., (2010).

Epstein, E., "Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives", John Wiley & Sons, Inc., New York, (1972).

Ersöz, E., Kurucaovalı, İ., Demircioğlu, M. ve Kabay,N. "Su arıtımı ve işlenmiş atık suyun yeniden kullanımında elektrodializ yöntemi <http://ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk5/Html/Poster/cevreveatik/CADP0.htm> (2002), (13.04.2016).

Eryılmaz, T., Yeşilyurt, M. K., Cesur, C., Yumak, H., Aydın, E., Çelik, S.E., Yıldız, A.K., "Yozgat ili şartlarında yetiştirilen aspir (carthamus tinctorius) dinçer çeşidinden üretilen biyodizelin yakıt özelliklerinin belirlenmesi" Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 31 (1): 63-72, (2014).

- Ginneken, V. L., Meers, E., Guisson, R., Ruttens, A., Elst, K., Vangronsveld, J., Diels, L. and Dejonghe, W., “Phytoremediation for heavy metal-contaminated soils combined with bioenergy production”, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 4:227–236, (2007).
- Gunatilake, S. K. “Methods of removing heavy metals from industrial wastewater”, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1: 2912-1309, (2015).
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, B. A., Cansaran, D. ve Aras, S. “Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları”, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4): 235 – 253, (2012).
- Hetland, M. D., Gallagher, J. R., Daly, Hassett, D. J. and Heebink, L. V., “Processing of plants used to phytoremediate lead-contaminated sites”, In: Leeson, A., Foote, E.A., Banks, M.K., (2001).
- Igwe, J.C., Nnorom, I.C. and Gbaruko. B.C.G., “Kinetics of radionuclides and heavy metals behaviour in soils: Implications for plant growth”, *African Journal of Biotechnology*, 4: 1541-1547, (2005).
- Imre-Lucaci, F. “Electrochemical methods for recovery of copper from waste waters and solid wastes“ PhD thesis, Babes-Bolyai University Cluj–Napoca Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, (2011).
- Jianlong, W. and Can, C., “Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review“, *Biotechnology Advances*, 24:427–451, (2006).
- Jiwan, S. and Ajay, S.K. ”Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life” *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 1: 15-21, (2011).

Kabata-Pendias and H. Pendias, "Trace elements in soils and plants", CRC Press, Florida, (1992).

Kacar, B., "Bitki besleme uygulama kılavuzu", *Ankara Üniversitesi Ziraat Fak. Yayınları*, 900, (1984).

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. "Metallerin çevresel etkileri-I", TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, 136: 47-53, (2003).

Keleş, A. "Ftalik Asit Esterlerinden Dimetil Ftalatın Elektrokoagülasyon Prosesi ile Artırımı" İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 105 s, (2008).

Khan, G. A., "Mycorrhizoremediation-an enhanced form of phytoremediation". *Journal Zhejiang University Science B*, 7(7), 503-514, (2006).

Kim, D.H., Ryu, B.G., Park, S.W., Seo, C. and Baek, K. "Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3): 5015, (2009).

Kocaer, F. O. ve Başkaya, H. S., "Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 8 (1): 121-130, (2003).

Köleli, F., 'Elektrokimya', Saray Bilimsel Yayıncılık, 400 s., (1996).

Körbahti, B. K. "Boya Endüstrisi Su Bazlı Boya Atıksuyu ve Endüstri Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması İçin Sistme Tasarlanması ve Proses Geliştirilmesi", Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, (2003).

Laghlimi, M., Baghdad, B., El Hadi, H. and Bouabdli, A., “Phytoremediation mechanisms of heavy metal contaminated soils: A review”, *Open Journal of Ecology*, 5: 375-388, (2015).

McHardy, J. and Ludwig, F. “Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices”, Noyes Publications, New Jersey, (1992).

Mondragon, R., Ibanez, G., Baeza, A., Vasquez, C. “Electrochemical Recovery of Cadmium from Simulated Waste Nickel–Cadmium Battery Solutions”, *Water Air and Soil Pollution*, (2008).

Özay, C., Mammadov, R. ”ağır metaller ve süs bitkilerinin fitoremediasyonda kullanılabilirliği” *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 15(1): 67-76, (2013).

Özyürek, F. “Nevşehir’de Farklı Su Kaynaklarıyla Sulanan Sebzelerde Ağır Metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) Birikimi”, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 101 s., (2016).

Robinson, B. H., Chiarucci, A., Brooks, R. R., Petit, D., Kirkman, J. H, Gregg, P. E. H. and Dominicis, V., “The nickel hyperaccumulaor plant *alyssum bertolinii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel”, *Journal of Geochemical Exploration*, 59:75-86, (1997).

Sarwar, G. and Nasrullah, M. “Calculate the maximum potential for bio-oil by pyrolysis, for aliphatic acid by acid hydrolysis”, *Thermochemical Processes Lecture Notes*, Aalto University Department of Biotechnology and Chemical Technology, (2016).

Sas-Nowosielska, A., Kucharskia, R., Ma Kowskib, E., Pogrzebaa, M., Kuperbergc, J.M. and Krynski, K. “Phytoextraction Crop Disposal-An Unsolved Problem, *Environmental Pollution*”, 373–379, (2004).

Saz, S. “Biyokütle Enerjisi Ve Yararlanma Yöntemleri”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 32 s., (2015).

Shaw, D.J., “Introduction to Colloid and Surface Chemistry”, 4th ed., (Editör: Butterworth-Heineman), Oxford, England, (1992).

Soil Survey Staff, Soil Survey Manual. USDA Agriculture Handbook No. 18, Soil Conservation Service, Washington. D.C. U.S, Department of Agriculture, (1962).

Sparks, D.L. “Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces”, Elements, 193–197, (2005).

Topdemir, A., Gür, N. ve Koçak, K. “Çeşitli ağır metallerin (Cu^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} , Cd^{++}) *Malus sylvestris* miller (elma) ve *Cerasus vulgaris* miller (vişne) bitkisi polenlerinin çimlenmesi ve tüp büyümesi üzerine etkileri” Anadolu Doğa Bilimleri Dergisi, 6 : 108-112, (2015).

Touabi, N., Martinez, S., and Bounoughaz, M. “Optimization of electrochemical copper recovery process: effect of the rotation speed in chloride medium of pH=3”, International Journal of Electrochemical Science, 10:7227-7240, (2015).

Türk, H. “Elektrokimya”, (Editör: Zor.,L), Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 281-302, (1999).

Tzanetakisi, N., and Scott, K. “Recycling of nickel–metal hydride batteries. II: Electrochemical deposition of cobalt and nickel”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 9: 927–934, (2004).

Veglio, F., Quaresimaa, R., Fornarib, P., and Ubaldinib, S. “Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning”, Waste Management, 23: 245–252, (2003).

Wilson, L. “ Toxic Metals and Detoxification” The Center for Development, (2015).

Wuana, R. A. and Okieimen, F.E., “ Heavy metals in contaminated soils: A review of sources,chemistry, risks and best available strategies for remediation” International Scholarly Research Network, 1-20, (2011).

Yalçintepe, L. ve Cantürk, M. “Elektroforezde yeni yaklaşımlar” Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 27: 151-160, (2009).

Yücedağ, C. ve Kaya, L. G.“ Hava kirleticilerin bitkilere etkileri “, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(1): 67-74, (2016).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Dilan YILDIRIM

Doğum Tarihi: 19/05/1990

Öğrenim Durumu: Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik-Fen Bölümü		2004-2007
Lisans	Çevre Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi	2008-2013

ESERLER

Demir, A. **Yıldırım, D.** ve Köleli, N. 2014 “Çelikhane Cürufundan ve Tufalından Bitki Besin Elementlerinin Geri Kazanımı ve Bu Elementlerin Bitki Büyümesine Etkisi”, 2nd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science Karabuk University, (2014).