

**NİKEL HİPERAKÜMÜLATÖRÜ *THLASPI ELEGANS* BOİSS'DEN  
NİKELİN ASİTLE EKSTRAKSİYONU VE ELEKTROKİMYASAL  
YOLLA METAL OLARAK GERİ KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**MÜZEYYEN EKE**

**Mersin Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği  
Ana Bilim Dalı**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ**

**MERSİN  
Ocak-2010**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

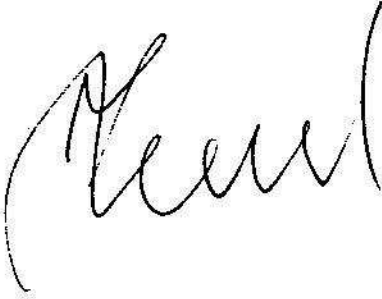
Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ

N. Köleli

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Fadime TANER



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Rezzan AYDIN



Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..20..../..02../2019..... tarih ve 2019.06../..162..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizim ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

## ÖZ

Toksik ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtımı, çeşitli fiziksel, kimyasal, termal ve biyolojik yöntemler ile mümkün olmaktadır. Biyolojik temizleme yöntemleri içinde yer alan fitoekstraksiyon, toprakta kirliliğe neden olan ağır metallerin, bitki kökleri vasıtası ile alınarak bitkinin yeşil aksamına taşınması ve biriktirilmesi işlemidir. Genellikle fitoekstraksiyon teknolojisinde, topraktaki metal iyonlarını, hasat edilebilen kısımlarına yani gövdeye nakledebilen hiperakümülatör bitkiler kullanılmaktadır. Hiperakümülatör bitkiler, diğer bitkilere oranla bünyelerinde 100 kat daha fazla metal biriktirebilmektedir. Ancak fitoekstraksiyon ile arıtım sonrası üretilen ve hasat edilerek topraktan uzaklaştırılan bitkiler, ikincil kirleticidir. Dolayısıyla fitoekstraksiyon sonrası hasat edilen bitkilerin ileri arıtımı gerekmektedir. Çünkü toprağı temizleyen bitkiler, bu işlemde sonra kendileri kirlenmektedir. Bu çalışma kapsamında, fitoekstraksiyon sonrası hasat edilen bitkiden Ni'in giderimi/geri kazanımı amacıyla sıvı ekstraksiyon yöntemi, elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile kombine edilmiştir. Fitoekstraksiyon sonrası hasat edilen bitki biyokütlesini simüle etmek için gövdesine olağanüstü Ni akümüle etme yeteneğine sahip Akdeniz serpantin topraklarının doğal ve endemik bir türü olan *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisi kullanılmıştır. Yapılan araştırmada, *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisinin 12 987 mg/kg Ni akümüle ettiği tespit edilmiştir. Nikel analizinin doğruluğu, Ni içeriği belli standart sertifikalı iki bitki örneğinin (SRM 1573A, SRM 1547) aynı yöntemle analiz edilmesi ile kontrol edilmiştir. Bu araştırma kapsamında, ilk önce laboratuvar koşullarında mikrodalgada HNO<sub>3</sub> ile katı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak Ni çözünürleştirilmiştir. Daha sonra, sulu faza geçen Ni iyonu, elektrokimyasal olarak sabit yataklı cam bir reaktörde metalik formda çöktürülmüştür. Bitkiden %100'ü çözeltiliye HNO<sub>3</sub> ile alınan Ni'in % 88'i 2 h içinde elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Bu kombine yöntem sonrası kalan sıvı, organik gübre, hayvan yemi veya biyogaz üretiminde doğrudan kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** fitoekstraksiyon, hiperakümülatör, nikel, *Thlaspi*, bitki biyokütlesi

## ABSTRACT

Various physical, chemical, thermal and biological methods have already been used to remediate soils contaminated toxic metals. Phytoextraction, a strategy of phytoremediation, is an environmentally sound method for cleaning up soils that are contaminated with toxic heavy metals. Phytoextraction, the most effective strategy of phytoremediation, is the use of pollutant-accumulating plants capable to extract and translocate pollutants to the harvestable parts. Phytoextraction uses generally hyperaccumulator plants that extract heavy metals from the soil and accumulate it in the harvestable, above ground biomass. Hyperaccumulators are plants that can take up and concentrate in excess of 100 times of a given metal in their tissue. These hyperaccumulator plants can take up and accumulate in excess of 100 times of contaminants in their above ground biomass. However, the method has been questioned because it produces a biomass-rich secondary waste containing the absorbed metals. Therefore, further treatment of the harvested contaminant-enriched biomass is necessary. Because plants treated soils contaminate themselves after phytoextraction process. In this study, we investigated whether combined liquid extraction and electrochemical deposition could be a feasible option for separating Ni from the harvested plant residues. Several *Thlaspi* species native and endemic to Mediterranean serpentine soils hyperaccumulate nickel. These species can potentially be used to remediate Ni-contaminated soils. Thus, we used *Thlaspi elegans* Boiss., which presented an extraordinary capacity to accumulate Ni in its biomass, to simulate plant biomass harvested after phytoextraction. The results indicate that *Thlaspi elegans* Boiss. contained Ni concentrations up to 12 987 mg Ni /kg dry matter. Two certified reference materials (SRM 1573A, SRM 1547) were also analyzed in order to check the accuracy of extraction technique used in the study. In this study, the separation of Ni from plant sample was investigated dissolution of Ni with solid-liquid extraction in laboratory scale, using HNO<sub>3</sub>. Then, Ni ions in extraction solution reduced with electrodeposition in a bed fixed reactor as metallic form. <sup>88</sup>Ni in solution extracted with HNO<sub>3</sub> was deposited electrochemically in 2 h. This combined method would also allow the recycling of the residue extraction solution as fertilizer or biogas production.

**Key words:** phytoextraction, hyperaccumulator, nickel, *Thlaspi*, plants biomass

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda her zaman bana destek veren ve katkılarını benden esirgemeyen Tez Danışman Hocam Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ' ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bitki örneğinin mikrodalga fırında yakılmasına imkan sağlayan Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü'nden Dr. Özlem ÇAKMAK' a teşekkür ederim.

Bitki örneklerinin sistematığının yapılmasındaki katkılarından dolayı Üniversitemiz Biyoloji Bölümü'nden Doç.Dr. Ayşe EVEREST'e, Biyolog Ersin ÖZTÜRK'e ve Emre ÖZER'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın bir kısmını oluşturan elektroçöktürme deneylerinde bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen Üniversitemiz Kimya Bölümü Araştırma Görevlilerinden Derya DÜNDAR' a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda ve örneklerin hazırlanmasında desteğini esirgemeyen Bölümümüz Araştırma Görevlilerinden Aydeniz DEMİR' e, Çevre Mühendisi Erhan KALALI'ya ve yüksek lisans öğrencisi Begüm Sezin DOĞAN'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Araştırma Fonu (Proje No: BAP-FBE ÇM (ME) 2008-2 YL) tarafından desteklenmiştir. Bu katkılarından dolayı üniversitemizin Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IX
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>4</b>
2.1. NİKEL.....	4
2.1.1. Nikelin Özellikleri.....	4
2.1.2. Nikelin Topraktaki Kaynakları ve Taşınması.....	5
2.1.3. Nikelin Önemi ve Kullanım Alanları.....	5
2.1.4. Nikel Toksisitesi.....	6
2.2. TOPRAK KİRLİLİĞİ.....	7
2.2.1. Toprak Arıtım Yöntemleri.....	8
2.2.1.1. Camlaştırma.....	8
2.2.1.2. Hava enjeksiyonuyla vadoz bölgede kirletici arıtımı.....	9
2.2.1.3. Toprağın yıkanması.....	10
2.2.1.4. Hava enjeksiyonuyla yer altı suyunda kirletici arıtımı.....	11
2.2.1.5. Toprak buhar ekstraksiyonu.....	12
2.2.1.6. Biyolojik indirgeme.....	13
2.2.1.7. Elektrokimyasal yöntem.....	14
2.2.1.8. Fitoremediasyon yöntemi.....	16
2.3. FİTOREMEDİASYON (BİTKİSEL ARITIM).....	17
2.3.1. Bitkisel Arıtım Çeşitleri.....	21
2.3.1.1. Fitoekstraksiyon (Bitkisel özütleme).....	21
2.3.1.2. Fitostabilizasyon (Bitkisel sabitleme).....	23
2.3.1.3. Rizofiltrasyon (Köklerle süzme).....	23
2.3.1.4. Fitodegradasyon (Bitkisel bozunum).....	24
2.3.1.5. Rizodegradasyon (Köklerle bozunum).....	25
2.3.1.6. Fitovolatilizasyon (Bitkisel buharlaştırma).....	25
2.4. FİTOREMEDİASYONUN YARARLARI ve ZARARLARI.....	25
2.5. FİTOEKSTRAKSİYON ÜRÜN ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	27

2.5.1. Biyokütle Enerjisi ve Kaynakları .....	30
2.5.1.1. Bitkisel kaynaklar.....	31
2.5.1.2. Hayvansal atıklar.....	32
2.5.1.3. Şehir ve endüstri atıkları .....	33
2.5.2. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesi.....	33
2.5.3. Biyokütlenin Isıl Parçalanması .....	34
2.5.3.1. Piroliz .....	35
2.5.3.2. Koklaştırma .....	35
2.5.3.3. Gazlaştırma .....	36
2.5.4. Biyogaz .....	37
2.5.5. Biyodizel .....	38
2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	40
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>45</b>
3.1. MATERYAL .....	45
3.1.1. Kullanılan Bitki ( <i>Thlaspi elegans</i> Boiss.).....	45
3.1.2. Araştırmada Kullanılan Cihazlar.....	45
3.1.2.1. Numune yakma ünitesi (Mikrodalga fırın) .....	45
3.1.2.2. Sabit yataklı cam reaktör.....	46
3.1.2.3. Çalışma elektrodu .....	46
3.1.2.4. Referans elektrot .....	46
3.1.2.5. Karşıt elektrot.....	47
3.1.2.6. Güç kaynağı cihazı.....	47
3.1.2.7. Multimetre cihazı .....	47
3.1.2.8. ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi) .....	47
3.1.2.9. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi).....	47
3.2. METOT .....	47
3.2.1. Bitki Örneklerinin Katı- Sıvı Ekstraksiyonu ve Analizi .....	47
3.2.1.1. HNO <sub>3</sub> ile ekstraksiyon .....	47
3.2.1.2. Ultrasonik olarak ultra saf su ve 0.1 M EDTA ile ekstraksiyon.....	48
3.2.1.3. Çalkalayıcıda ultra saf su ve 0.1 M EDTA ile ekstraksiyon ....	48
3.2.2. Elektrokimyasal İndirgeme Deneyleri .....	49
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR .....</b>	<b>50</b>
4.1. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN NEM VE TOPLAM ELEMENT İÇERİĞİ .....	50
4.2. KATI-SIVI EKSTRAKSİYONU VE NİKEL ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE ETKİSİ .....	53

4.3. ELEKTROKİMYASAL İNDİRGEME YÖNTEMİYLE NİKEL GİDERİMİ .....	55
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>58</b>
5.1. SONUÇLAR .....	58
5.2. ÖNERİLER .....	59
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>60</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>68</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Nikelin kullanım alanlarının şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2. Toprak arıtımında camlaştırma prosesi.....	9
Şekil 2.3. Toprakların vadoz bölgede organik maddelerden arıtımında hava enjeksiyonuyla kirletici arıtım prosesi.....	10
Şekil 2.4. Toprakların metal katyonlarından arıtımında toprak yıkama prosesi .....	11
Şekil 2.5. Hava enjeksiyonuyla yer altı suyunda kirletici arıtım prosesi.....	12
Şekil 2.6. Toprak arıtımında toprak-buhar ekstraksiyonu prosesi .....	13
Şekil 2.7. Toprak arıtımında biyolojik indirgeme prosesi.....	14
Şekil 2.8. Toprak arıtımında elektrokinetik yöntem .....	15
Şekil 2.9. Fitoremediasyon ile topraktan metal giderim yöntemleri.....	18
Şekil 2.10. Metal iyonu alımı ve bitkide akümülayon mekanizması .....	20
Şekil 2.11. Topraktan metal iyonlarının fitoekstraksiyonunu içeren prosesin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.12. Mikrobiyal aktiviteyle desteklenmiş bir bitki kökü.....	23
Şekil 2.13. Fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesinde önerilen teknikler.....	28
Şekil 2.14. Fotosentez, biyogaz üretimi ve kullanımı döngüsünün şematik gösterimi.....	38
Şekil 2.15. Biyodizel üretim prosesi .....	40
Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan sabit yataklı cam reaktör .....	46
Şekil 4.1. Sıcaklığın kuru kütle üzerine etkisi.....	50

Şekil 4.2. Ultra saf su ve 0.1 M EDTA'nın ultrasonik banyo ve çalkalayıcıda Ni çözünürlüğünün zamanla değişimi .....	54
Şekil 4.3. Bitki çözeltisi, 5 M HNO <sub>3</sub> ve 5 M HNO <sub>3</sub> +Ni çözeltisinde Cu elektrot üzerinde Ni indirgenmesinin potansiyostatda karşılaştırılması, (pH 1.87), (Tarama Hızı 0.05 V/s).....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Nikel metalinin kimyasal ve fiziksel özellikleri .....	4
Çizelge 2.2. Topraktaki ağır metal sınır derişimleri .....	7
Çizelge 2.3. Fitoremediasyon teknolojilerinin metal iyonları ve organik maddelere göre sınıflandırılması .....	18
Çizelge 2.4. Kirleticiler için buldukları ortama göre yapılan fitoremediasyon uygulamaları .....	19
Çizelge 2.5. Fitoremediasyon yönteminin diğer toprak arıtım yöntemleri ile maliyet açısından karşılaştırılması.....	27
Çizelge 2.6. Ön işlem metotlarının karşılaştırılması.....	29
Çizelge 2.7. Fitoremediasyon sonrası oluşan bitkilere uygulanabilecek proseslerin karşılaştırılması.....	30
Çizelge 2.8. N-P-K ile gübrelenmiş ve 9 ton/ha verim alınmış <i>Alyssum bertolini</i> bitkisindeki metal (element) derişimleri ve bu metallerin fiyatı.....	41
Çizelge 4.1. Sıcaklığın <i>Thlaspi elegans</i> Boiss. bitkisinin kuru kütlesi üzerine etkisi.....	51
Çizelge 4.2. <i>Thlaspi elegans</i> Boiss. bitkisinin başlangıç toplam element derişimi ve bitkideki normal ve kritik derişim aralığı .....	52
Çizelge 4.3. Farklı ekstraksiyon çözeltilerinin Ni çözünlüğüne etkisi .....	54
Çizelge 4.4. Farklı potansiyelerde 2 saatlik elektroliz süresi sonunda çözeltiden uzaklaştırılan Ni giderim %'sinin potansiyelle değişimi.....	57

## 1. GİRİŞ

Toprak; su ve hava ile birlikte doğadaki yaşam süreçlerinin en önemli temel taşlarından biridir [1]. Yirminci yüzyılın başından itibaren modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin hızlanması ile birlikte, toprak kirliliği de bir çevre sorunu olarak ortaya çıkmaya başlamıştır. Çevresel açıdan en zararlı toprak kirleticileri arasında ağır metaller yer almaktadır. Topraklarda en sık rastlanan metal kirleticiler Pb, Hg, As, Cr, Cd, Cu ve Ni' dir. Organik kirleticilerin aksine, ağır metaller buldukları ortamda form değiştirebilirler bile degrade olmadan kalmaları ve ekosistem için toksik olmaları nedeniyle uzun süre çevre kirliliği yaratmaya devam ederler [2]. Topraktaki ağır metallerin en önemli kaynakları arıtma çamurlarının toprağa uygulanması, aşırı pestisit ve yapay gübre kullanımı, metal üretim endüstrisi, madencilik aktivitelerinin artması, araba eksozları ve atıkların yanmasından kaynaklanan emisyonlardır [3]. Ağır metallerin topraktaki aşırı derişimleri toksik etki yaratmaktadır. Kirlenmiş toprakların arıtımında fiziksel, kimyasal, termal ve biyolojik prosesleri içeren birçok metot uygulanmaktadır. Bu metotlar; izolasyon ve immobilizasyon, mekanik ayırma, pirometalurjik, elektrokinetik, su/sıvı ile yıkama ve fitoremediasyon olarak sıralanabilir [4]. Biyolojik temizleme yöntemleri içinde yer alan fitoremediasyon, diğer yöntemlere göre günümüzde en ucuz ve en uygun toprak arıtım teknolojisidir.

Fitoremediasyon teknolojisini genel olarak fitostabilizasyon, rizofiltrasyon ve fitoekstraksiyon olmak üzere üç sınıfta incelemek mümkündür. Fitostabilizasyon; bitki kullanılarak topraktaki metal iyonlarının mobiliteilerinin ve yarıyışlılıklarının sınırlanması, rizofiltrasyon; kirlenmiş suyun bitki kullanılarak temizlenmesi, fitoekstraksiyon ise toprakta kirliliğe neden olan metal iyonunun, bitki kökleri yolu ile alınarak bitkinin yeşil aksamına taşınması ve biriktirilmesi süreçleridir. Bitki kullanılarak toprakların arıtılmasında amaç, toprak tarafından tutulmuş halde bulunan ağır metal iyonlarının daha kontrol edilebilir ve bitki tarafından absorplandıktan sonra taşınabilir bir forma dönüştürülmesidir. Bazı bitkilerin topraktaki organik veya inorganik maddelerin kök veya sürgünlerine absorplamasından yola çıkılarak geliştirilmiş olan fitoekstraksiyon, genelde ağır metal iyonları ile kirli topraklardan kirleticilerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Çünkü bu bitkiler diğer bitkilere

oranla bünyelerinde yaklaşık 100 kat daha fazla metal katyonu biriktirebilmektedirler.

Fitoremediasyon teknolojisinin diğer toprak arıtım teknolojileri ile karşılaştırıldığında ucuz ve güvenli olması son yıllarda özel bir ilgi alanı olmasına neden olmuştur [5, 6, 7, 8]. Glass 'ın yaptığı ekonomik analizde; kirli bir alanın toprakla doldurulması için 100–500 \$/ton, kimyasal kullanılarak yıkanması için 100–500 \$/ton, elektrokinetik yöntemle temizlenmesi için 20–200 \$/ton ve fitoekstraksiyonla temizlemek içinse 5–40 \$/ton para harcadığı tespit edilmiştir [9].

Fitoremediasyon teknolojilerinde, genellikle topraktaki metal iyonlarını, hasat edilebilen kısımlarına yani gövdeye nakledebilen hiperakümülatör bitkiler kullanılmaktadır. Hiperakümülatör bitkiler, metal iyonları ile kirlenmiş toprakların arıtımında önemli bir potansiyele sahiptir. Topraktaki metal iyonu derişimlerinden bağımsız olarak, yapraklarında kuru kütle bazında 1 000 mg/kg'den fazla Pb, Ni, Co, Cu, Cr veya 10 000 mg/kg'den fazla Zn ve Mn içeren bitkiler hiperakümülatör olarak isimlendirilmektedir [10]. Ancak arıtım sonrası üretilen ve hasat edilerek topraktan uzaklaştırılan bitkilerin ikincil bir kirletici olması, bitkilerde biriken metal iyonlarının geri kazanımının nasıl yapılacağı konusunu gündeme getirmektedir. Bu ikincil bitkisel atıklar kurutma, yakma, gazlaştırma, biyodizel, piroliz, asit ekstraksiyonları, anaerobik çürütme gibi yöntemlerle uzaklaştırılmakta ancak bu yöntemlerin maliyeti yüksek olmaktadır. Bu yöntemlere alternatif olarak, bu araştırma kapsamında metal iyonları ile kirlenmiş topraklardan metal iyonlarının ayrılmasında potansiyel olarak kullanılan ve Ni hiperakümülatörü olan bir bitkiden (*Thlaspi elegans* Boiss.) Ni'in elektrokimyasal olarak geri kazanımı araştırılacaktır. *Thlaspi elegans* Boiss. cinsinin bazı türleri, nikeli, kuru yaprak biyokütlesinin % 3'üne varan derişimlerde biriktirme özelliğine sahiptir [11]. Bu nedenle *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisi ve Ni elementi temsili olarak seçilmiştir. Nikel, sanayide yeni kullanım alanı bulması nedeniyle oldukça değerli bir metaldir. Aynı zamanda toprakta belli konsantrasyonun üzerinde (> 75 mg/kg toprak) toksik etkilidir. Kanser Araştırma Enstitüsü'ne göre As, Cr(VI) ve Cd ile birlikte Ni ve bileşikleri 1. Grup kanserojen etkili metallere dendir [12]. Mersin'de bazı toprakların Cd, Pb ve Ni ile

kirlenmiş olduğu tespit edildiğinden [13, 14, 15, 16, 17], kirletici ajan olarak Ni özellikle seçilmiştir. Mersin’de söz konusu Ni kirliliği bölgenin jeolojik yapısını oluşturan ultramafik kayaçların yaygın şekilde bulunmasıyla ilgilidir [18]. Çünkü ultramafik kayaçların üzerinde gelişen topraklar yüksek derişimlerde Co, Pb, Ni gibi toksik metal içermekle tanımlanmaktadır [19].

Bu çalışmada fitoekstraksiyon (bitkisel özütleme) amacıyla kullanılan bitkilerin değerlendirilmesi hedef alınarak Ni hiperakümülatörü bir bitkiden (*Thlaspi elegans* Boiss.) nikelin elektrokimyasal yolla geri kazanımı amaçlanmıştır. Literatürde hala çözüm bekleyen ve tehlikeli atık olarak nitelendirilen fitoekstraksiyon ürün atıkları, bu şekilde geliştirilecek olan bir yöntemle değerlendirilebilecek ve beklenen sonuç elde edilirse literatürdeki bir boşluğu dolduracaktır. Böylece hala önemli bir çevre sorunu olan fitoekstraksiyon ürün atığının değerlendirilmesine alternatif bir çözüm olacaktır.

Bu çalışmanın amaç ve hedefleri:

- 1) Önceden metal akümüle ettiğı bildirilen *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisinin araziden alınması, kurutulup öğütülmesi, sıcaklık ve basınç kontrollü bir mikrodalga fırında asidik ortamda çözünürleştirilmesi ve elde edilecek sulu çözeltilerin başlangıç metal içeriklerinin ICP-MS’de belirlenmesi,
- 2) Elde edilecek çözeltilerde iyonik formdaki Ni(II)’in metalik Ni’e indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi,
- 3) Çözeltilerden Ni(II) iyonlarının sabit yataklı bir elektrokimyasal reaktörde yüksek verimle çöktürülmesi, yani çözeltiden Ni iyonlarının metalik olarak geri kazanılması.

Bütün bu çalışmalar laboratuvarında ve kontrollü koşullar altında yapılmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. NİKEL

1751' de Cronsted tarafından bulunan ve adlandırılan nikel, yerkabuğunda doğal olarak bulunan 24. elementtir ve periyodik cetvelde 28. sırada yer almaktadır. Nikel, sert, gümüşümsü, ağır bir metaldir [20].

#### 2.1.1. Nikelin Özellikleri

Nikelin klor, kükürt ve oksijenle yapmış olduğu bileşiklerin çoğu, suda kolaylıkla çözünür ve karakteristik olarak yeşil renktedir. Nikel, sulu ortamda  $Ni^{2+}$  halinde bulunmaktadır. Nikel ve oluşturduğu bileşikler, karakteristik koku ve tada sahip değildir [21,22]. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 2.1'de verilmiştir [20].

Çizelge 2.1. Nikel metalinin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Atomik Numarası	28
Mol kütlesi	58,69 g/mol
Yoğunluğu	8,908 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Kaynama sıcaklığı	2913 °C
Erime sıcaklığı	1455 °C
Elektron dağılımı	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>

### 2.1.2. Nikelin Topraktaki Kaynakları ve Taşınması

Nikel bazı hayvanlar için mutlak gerekli (esansiyel) bir iz element olarak görülmektedir. Bitkiler ve mikroorganizmalar için düşük derişimlerde olumlu etkisinin olduğu rapor edilmiştir [23].

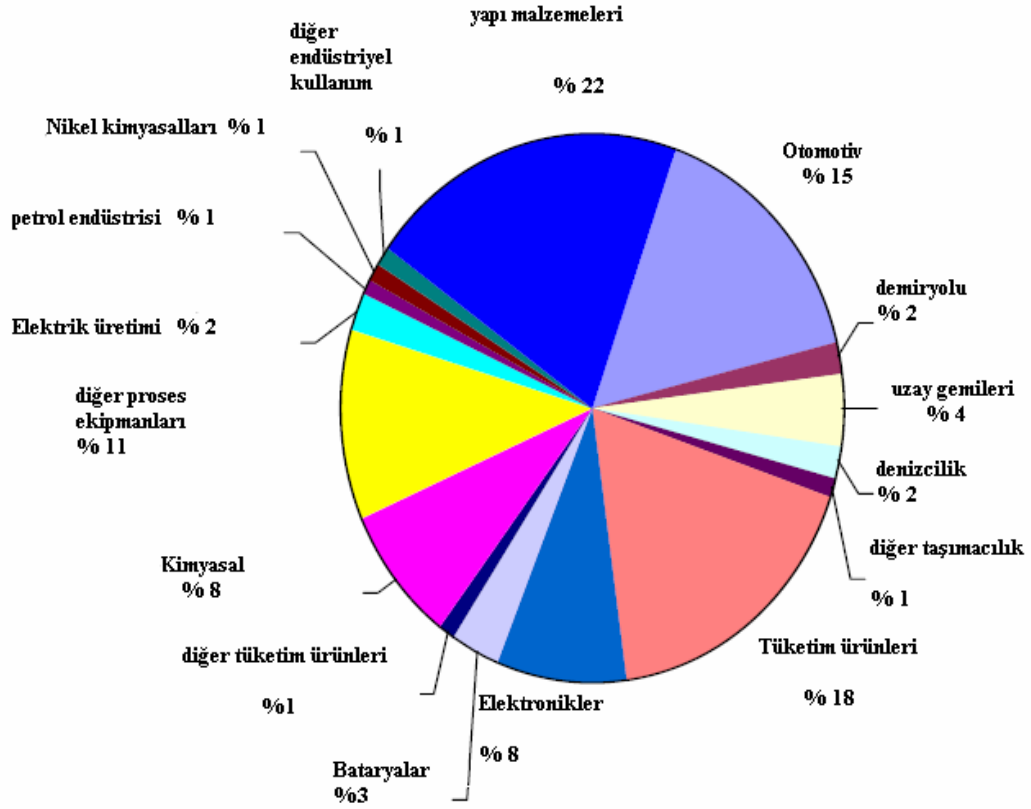
Kıtasal (karasal) yerkabuğunun ortalama nikel derişimi 45 mg/kg' dır. Olivin ve serpantine zengin kayaçlarda bu değer > 8 000 mg/kg' ı bulabilir. Nikel bakımından zengin topraklarda toprak çözeltisinde 3,3 mg/L Ni saptanmıştır. Bu topraklarda yetişen bitkilerde nikel toksisitesi ortaya çıkmaktadır [23].

Bitkilerin nikel içeriği genelde < 3 mg/kg'dir. Almanya' da yetiştirilen buğday ve çavdar bitkilerine ait birçok danede Ni derişimi 0,3-1,8 mg/kg kuru madde aralığında saptanmıştır. Kuvvetli toksisite semptomu ve verim düşüklüğüne neden olan yüksek Ni derişimine (300 mg/kg kuru madde) nikelce zengin topraklarda rastlanmaktadır. Arıtma çamurlarının topraklara uygulanması da bitkilerdeki Ni derişiminin artmasına neden olabilir [23].

### 2.1.3. Nikelin Önemi ve Kullanım Alanları

Endüstride nikel; nikel arıtma tesisleri, elektrokaplama, paslanmaz çelik ve nikel kadmiyum pillerin üretiminde yer almaktadır. Nikelin kullanım alanları Şekil 2.1'de verilmiştir [24, 25].





Şekil 2.1. Nikelin kullanım alanlarının şematik gösterimi

Saf nikel, elektron tüplerinde ve kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Demir, bakır, krom ve çinko gibi bazı metallerle alaşım oluşturabilir. Demir ve krom alaşımı içeren paslanmaz çelik, % 35 oranında nikel içermektedir.

#### 2.1.4. Nikel Toksisitesi

Nikel içeren ürünlerin fazla tüketimi, nikel ve bileşiklerinin üretimi, kullanımı ve geri kazanımında oluşan çevre kirliliği kaçınılmazdır. İnsanlar nikel, solunum yoluyla, ağız yoluyla, içme suyuyla, bazı gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Bu kirlilik, nikelin deriyle temasından oluşan nikel alerjisi, akciğer kanseri, gırtlak kanseri ve böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklara yol açmaktadır [26].

Nikel bileşiklerinin tozlarının (Ni oksit, Ni sülfür, Ni karbonat) solunumla alınması akciğer kanserine neden olabilir. Kömür (10-50 mg Ni/kg), petrol (49-345 mg Ni/kg) ve Ni içeren benzinlerin yanması sonucu meydana gelen nikelkarbonil de kısmen kanserojen etkili madde özelliği taşımaktadır [23].

Aşağıdaki Çizelge 2.2’de Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre tarım topraklarındaki ağır metal sınır derişimleri verilmiştir. Çizelge 2.2’ye göre pH 6’dan büyük topraklarda Ni sınır derişimi 75 mg/kg fırın kuru topraktır.

Çizelge 2.2. Topraktaki ağır metal sınır derişimleri

<b>Ağır Metal (Toplam)</b>	<b>pH 5- 6 mg/kg Fırın Kuru Toprak</b>	<b>pH&gt;6 mg/kg Fırın Kuru Toprak</b>
Kurşun	50 **	300 **
Kadmiyum	1 **	3 **
Krom	100 **	100 **
Bakır*	50 **	140 **
Nikel*	30 **	75 **
Çinko *	150 **	300 **
Civa	1 **	1,5 **

\*pH değeri 7’den büyük ise çevre ve insan sağlığına özellikle yer altı suyuna zararlı olmadığı durumlarda Bakanlık sınır derişimlerini %50’ye kadar artırabilir.

\*\* Yem bitkileri yetiştirilen alanlarda çevre ve insan sağlığına zararlı olmadığı bilimsel çalışmalarla kanıtlandığı durumlarda, bu sınır derişimlerin aşılmasına izin verilebilir.

## 2.2. TOPRAK KİRLİLİĞİ

Topraklardaki ağır metal kirliliği, endüstrinin ve madencilik aktivitelerinin gelişmesiyle ve atık suyla yapılan sulamaların ve arıtma çamuru uygulamalarının yaygınlaşmasıyla dünya çapında bir problem halini almaktadır. Toprak- bitki sistemi jeosfer ve biyosferin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle toprakta meydana gelen ağır metal kirliliği sadece verim ve ürün kalitesi üzerinde değil aynı

zamanda atmosferik ve sucul çevre kalitesi hatta besin zinciri yoluyla insan sağlığı üzerinde de çok önemli etkiler yaratmaktadır [10].

Günümüzde ağır metallerin yol açtığı toprak kirliliği tüm dünyanın dikkatini çeken bir konu olmuştur. Topraktaki ağır metal kirliliğiyle ilgili çalışmalar ağır metallerin kaynakları ve davranışları, halk sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri, kirlenmiş bölgelerin araştırılması ve analiz edilmesi, remediasyon yöntemi, risk değerlendirmesi ve iyileştirme teknikleri üzerinde yoğunlaşmıştır [10].

### 2.2.1. Toprak Arıtım Yöntemleri

Ağır metal iyonları ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesine yönelik ilk çalışmalar, kirlenmiş bölgenin yerinden alınarak herhangi bir depolama sahasına veya daha az kirlenme riski bulunan bölgelere taşınmasıyla başlamıştır. Ancak bu yaklaşımın kirlenme risklerini ortadan kaldıramaması ve taşındıkları bölgelerde de benzer kirlenme sorunlarına neden olması, sorunun çözümü için yeni yaklaşımların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır.

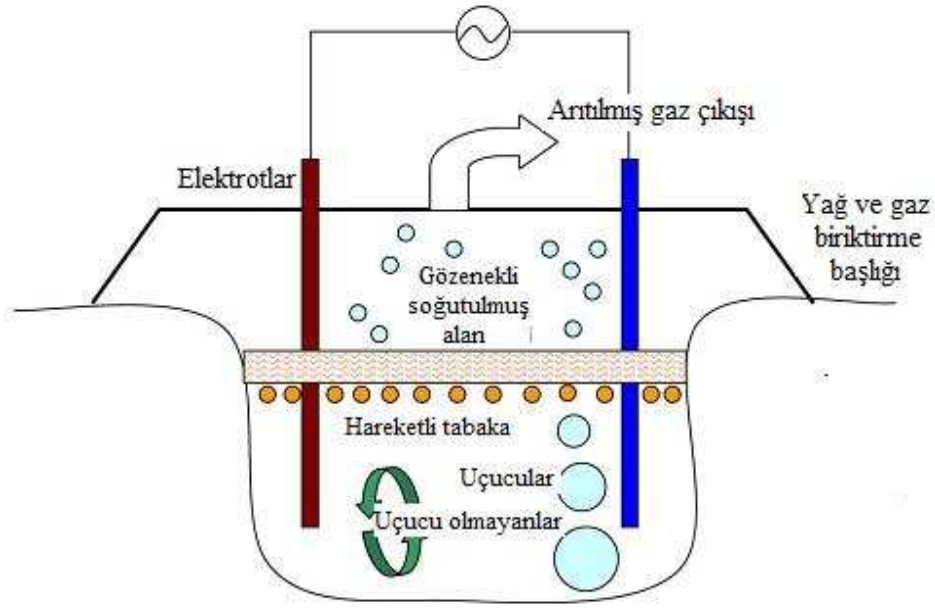
Kirlenmiş topraklar için dört olası yönetim seçeneği söz konusudur [4, 27].

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 (*in situ*) veya bölge dışında (*ex situ*) temizlemek.

#### 2.2.1.1. Camlaştırma

Camlaştırma yani vitrifikasyon işlemi kirlenmiş topraktaki kirleticilerin hareketsizleştirilmesi ya da yok edilmesi için uygulanan termal bir prosestir. Burada zemine yerleştirilmiş elektrotlar (genelde grafit türü elektrotlar kullanılır) yardımıyla elektrik akımı yüklenerek elektrotlar arasındaki bu ark sayesinde bölgedeki sıcaklık

zamanla 1600-2000°C' ye kadar çıkartılıp (bazen 3 000°C' ye ulaşabilir) zemin eritilir. Ani soğuma sonrası inorganik materyallerin çoğuş (radyonükleidler, fizyon ürünleri, metaller ve diğşer inorganik kimyasallar) kristal yapı içerisinde hareketsizleşirken, organik maddelerde pirolize uğrayıp uçucu maddelere dönüşerek atmosfere yayılmaktadır[28]. Toprak arıtımında camlaştırma yöntemi prosesi Şekil 2.2'de gösterilmektedir [29].

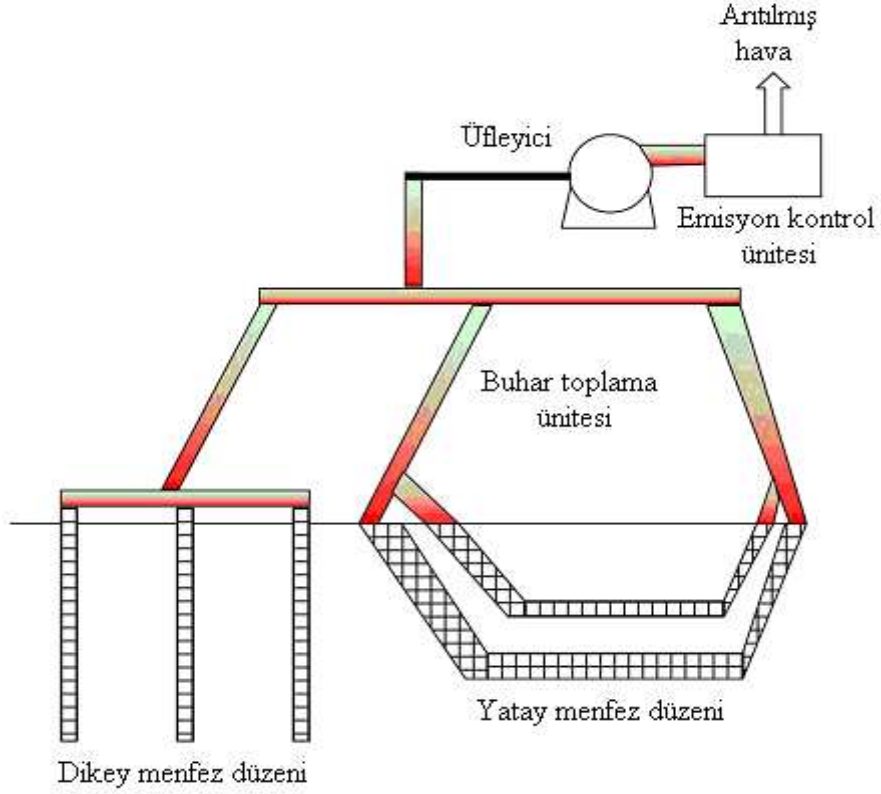


Şekil 2.2. Toprak arıtımında camlaştırma prosesi [29]

#### 2.2.1.2. Hava enjeksiyonuyla vadoz bölgede kirlenici arıtımı

Bioventing olarak adlandırılan bu teknik organik maddelerle kirlenmiş toprakların biyolojik olarak arıtımı için zemine düşük miktarlarda hava verilmesi işlemidir. Bu yöntemde organik bileşiklerin biyolojik parçalama işlemi toprakta var olan mikroorganizmalarla gerçekleştirilmektedir. Zemine enjeksiyonla verilen hava veya O<sub>2</sub>'nin biyolojik parçalanmaya yardımcı olmasının yanı sıra, burada bulunan uçucu organik maddeleri ve CO<sub>2</sub>'yi hava akımıyla birlikte yüzeye taşıması gibi bir işlevi de mevcuttur. Bu sistemin özellikle petrol hidrokarbonları, klorlanmış çözücüler, bazı pestisitler, bitki koruyucuları ve diğşer organik kimyasallarla kirlenmiş toprakların arıtımında başarıyla uygulanabildiğş bilinmektedir. Bazı

deneme çalışmaları dışında genel olarak inorganik kirleticiler için kullanılmamaktadır [28]. Toprakların vadoz bölgede organik maddelerden arıtımında hava enjeksiyonuyla kirletici arıtım prosesi Şekil 2.3'te gösterilmektedir [29].

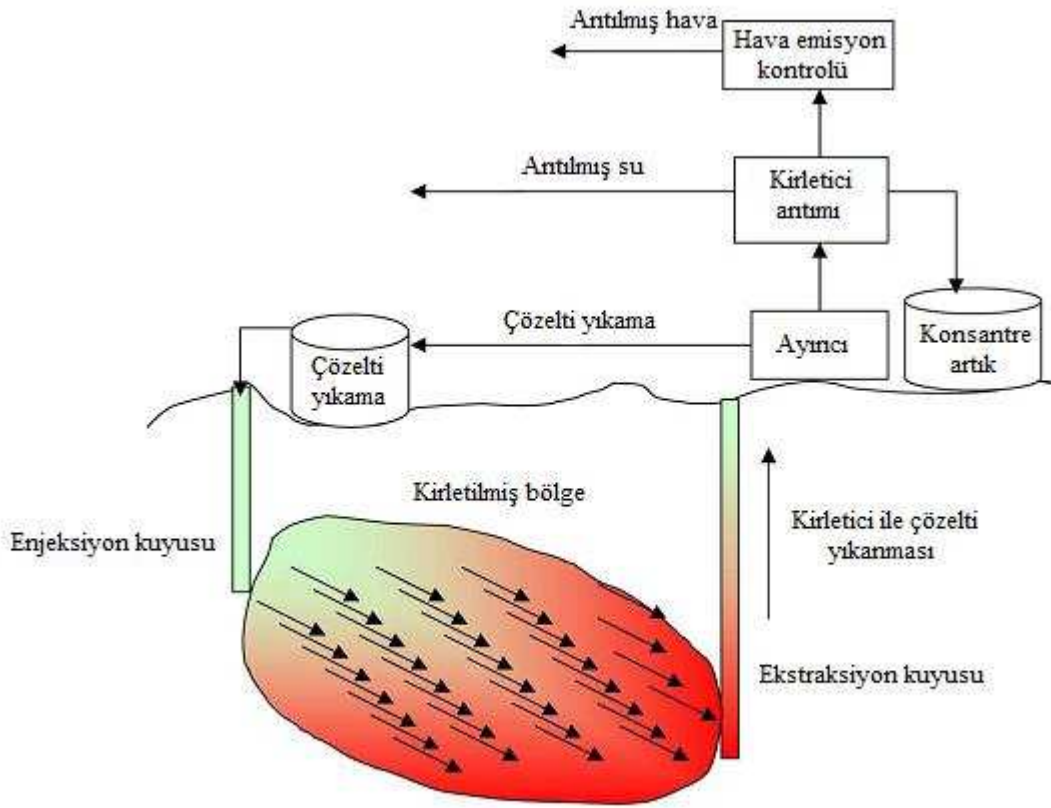


Şekil 2.3. Toprakların vadoz bölgede organik maddelerden arıtımında hava enjeksiyonuyla kirletici arıtım prosesi [29]

### 2.2.1.3. Toprağın yıkanması

Bu yöntem topraktaki veya akiferdeki kirleticilerin su ve benzeri çözücülerle yıkanarak ortamdan alınması işlemidir. Yöntemde yıkama çözeltisi toprağa enjekte edilmekte veya spreyleme gibi yöntemlerle yüzeye yayılmaktadır. Zemine enjekte edilmiş veya yayılmış çözelti toprak içerisinde hareket ederken kirleticiyle karşılaştığında kimyasal reaksiyona girerek kirleticiyi çözelti içerisinde almaktadır. Daha sonra bu çözelti pompayla yüzeye çıkarılmakta ve değişik yöntemlerle kirleticiler çözücülerden ayrılmaktadır. Yıkama çözeltileri su, asidik sıvılar (HCl,

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> veya H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), bazik sıvılar (NaOH gibi), şelatlaştırıcı veya kompleksleştirici maddeler, indirgeyici maddeler veya yüzeydeki aktif maddeler olduğu belirtilmiştir [28]. Toprakların metal katyonlarından arıtımında toprak yıkama prosesi Şekil 2.4.'te gösterilmiştir [25].

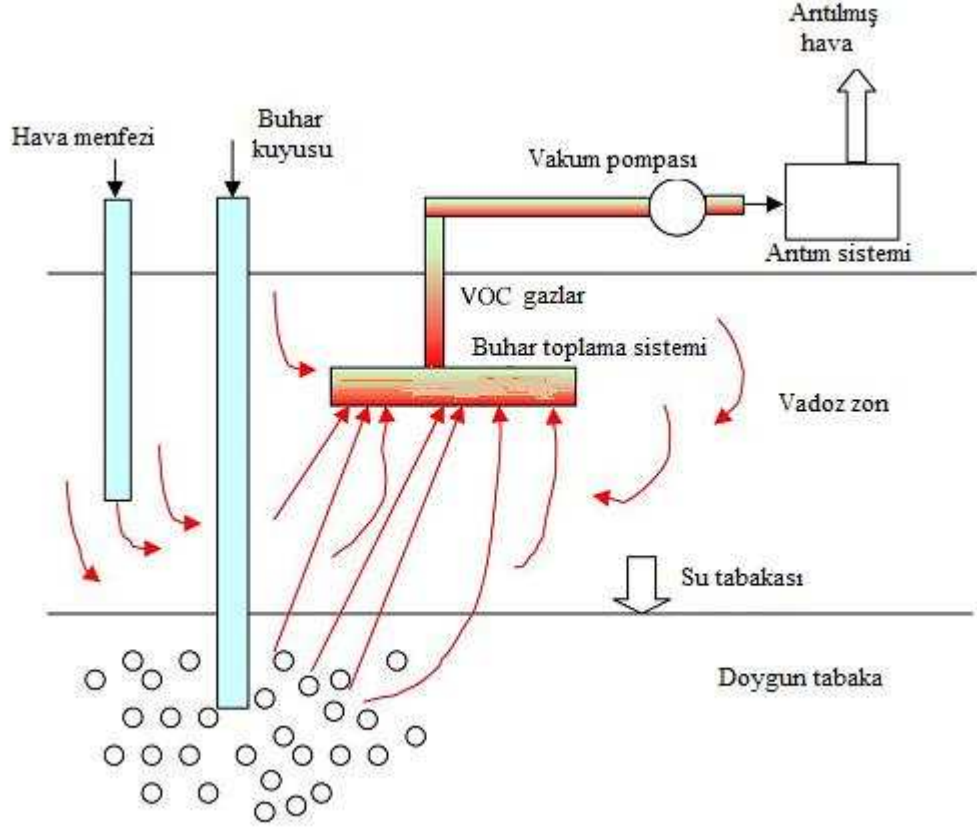


Şekil 2.4. Toprakların metal katyonlarından arıtımında toprak yıkama prosesi [29]

#### 2.2.1.4. Hava enjeksiyonuyla yer altı suyunda kirletici arıtımı

Bu yöntem kirlenmiş bir akiferde bulunan yarı uçucu veya uçucu organik maddelerin ortama kabarcık halinde hava verilmesiyle uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Yer altı suyunda tanecikler arasında bulunan kirleticiler değişik mekanizmalarla kabarcık bünyesine alınarak yüzeye taşınmakta ve burada tesis edilmiş gaz toplama ekipmanları ile gaz arıtımına gönderilmektedir. Ayrıca sistemde kısmen de olsa biyolojik arıtım da gözlenmektedir. Yöntem yer altı suyundaki hem klorlu ve hem de petrol hidrokarbonlarının arıtımında kullanılabilir [28].

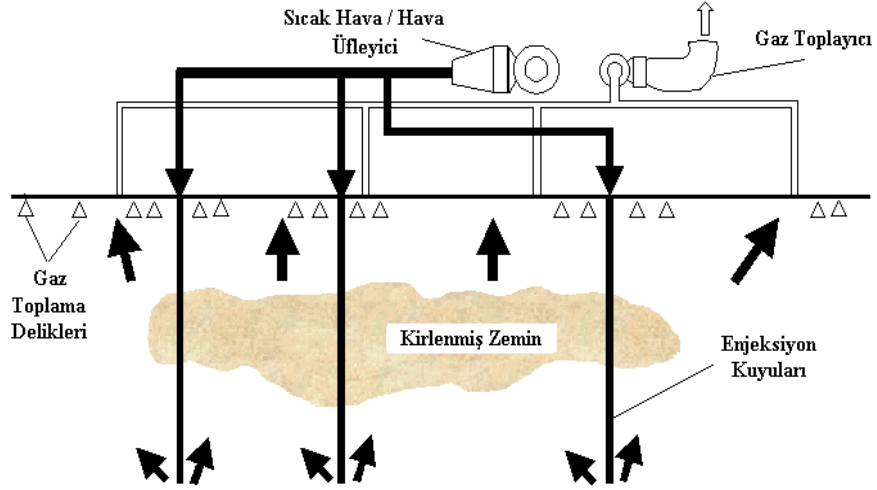
Hava enjeksiyonuyla yer altı suyunda kirletici arıtım prosesi Şekil 2.5'te gösterilmektedir [29].



Şekil 2.5. Hava enjeksiyonuyla yer altı suyunda kirletici arıtım prosesi [29]

#### 2.2.1.5. Toprak buhar ekstraksiyonu

Genellikle vadoz zonda bulunan uçucu ve yarı uçucu organik maddelerin arıtımında kullanılan bu yöntemde kirletici, zemin içerisine enjekte edilen havanın kirletici buharıyla birlikte vakum ventilleri yardımıyla vakumlanması ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bazı durumlarda uçucu organiklerin hareketliliğinin artırılması için ısıtılmış hava enjeksiyonu da uygulanabilmektedir. Ancak bu durumda işletme giderleri oldukça artmaktadır. Toprak arıtımında toprak-buhar ekstraksiyonu prosesi Şekil 2.6'da gösterilmektedir [28].

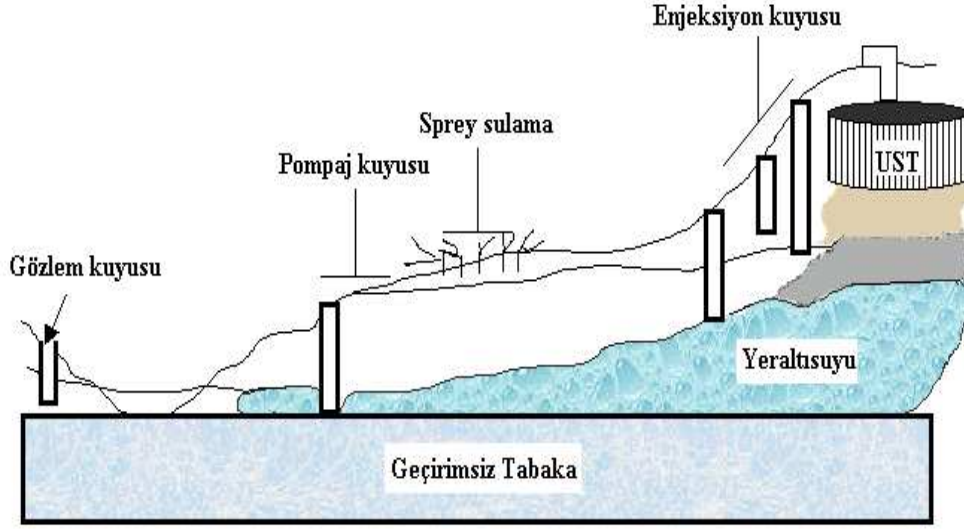


Şekil 2.6. Toprak arıtımında toprak-buhar ekstraksiyonu prosesi [28]

#### 2.2.1.6. Biyolojik indirgeme

Biyolojik indirgeme teknolojisi, toprakta veya yer altı suyunda bulunan düşük ve orta derişimdeki organik maddelerin mikroorganizmalarla (fungus, bakteri ve diğer organizmalar) parçalanmasına dayanmaktadır. Bu işlemde, kirlenmiş bölgeye biyolojik aktivitenin maksimuma getirilmesi için oksijene doyurulmuş ve nütrient eklenmiş temiz sıvıların yüzeye serpilmesi veya enjekte edilmesi söz konusudur. Bazen enjeksiyon suyuna özel iklimik mikroorganizmalar veya hidrojen peroksit gibi oksitleyiciler de eklenebilmektedir. Yöntem çoğunlukla petrol hidrokarbonları solventler, pestisidler, bitki koruyucuları ve diğer organik kimyasallarla kirlenmiş topraklara başarıyla uygulanmaktadır. Toprak arıtımında biyolojik indirgeme prosesi Şekil 2.7’de gösterilmektedir [28].

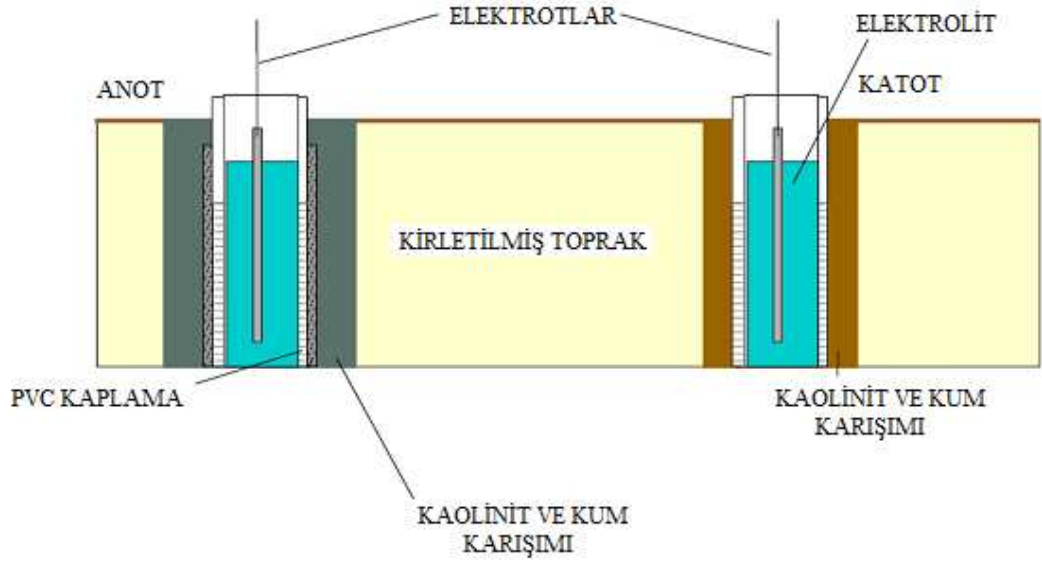




Şekil 2.7. Toprak arıtımında biyolojik indirgeme prosesi [28]

#### 2.2.1.7. Elektrokimyasal yöntem

Metallerle kirlenmiş toprakların elektrokinetik iyileştirilmesi, kirleticileri yüklü türler olarak mobilize etmek için toprağa yerleştirilen elektrotlar arasında düşük yoğunluklu doğru akım uygulanmasıyla gerçekleştirilir. İyonlar ve küçük yüklü tanecikler elektrotlar arasında suyla birlikte taşınırlar. Anyonlar pozitif yüklü elektroda doğru hareket ederken, katyonlar negatif yüklü elektroda doğru yol alırlar. Uygulanan akımın topraktaki yüklü türleri, tanecikleri ve iyonları hareket ettirmesi elektrottaşınım (yüklü kimyasal türlerin bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroozmoz (gözenek suyunun bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroforez (yüklü partiküllerin bir elektrik gradienti altında taşınımı) ve elektroliz (elektrik alanıyla ilgili kimyasal reaksiyonlar) prosesleri ile gerçekleşir. Şekil 2.8’de toprak arıtımında elektrokinetik yöntem uygulamasının şeması görülmektedir [28].



Şekil 2.8. Toprak arıtımında elektrokinetik yöntem [28]

Elektrokinetik yöntem, hem organik hem de inorganik maddelerle kirlenmiş toprakların arıtımında kullanılmaktadır. “*Elektrokinetik*”, bir elektriksel alan uygulamasıyla iki elektrot arasında meydana gelen su, iyon ve yüklü tanecik hareketi olarak tanımlanabilir. Çoğu zaman elektrokinetik terimi yerine elektrokimyasal terimi de kullanılmaktadır. Bu olay toprakların ve çamurların sıkıştırılması, yapılaşma alanlarının susuzlaştırılması, kirletici giderimi (*elektrokinetik arıtım*), toprağa kimyasal madde enjeksiyonu gibi pek çok alana uygulanabilmektedir [30,31]. Kirlenmiş bir zemine doğru akım (DC) elektrik alanı uygulandığında, yüklü iyonlarda bir hareket meydana gelir. Bu hareket negatif yüklü kirleticiler için anot, pozitif yüklü kirleticiler için katot yönündedir [32].

Elektrokinetik arıtım ile ilgili yapılmış olan çalışmalar kirletici hareketini sağlayan ana mekanizmaların “*elektroozmoz, elektromigrasyon, adveksiyon ve difüzyon*” olduğunu göstermiştir [31,32,33]. Elektroozmoz kısa tanımıyla, elektrotlar arasında potansiyel farkı nedeniyle oluşan su akımıdır ve kirleticiler suyun hareketiyle taşınmaktadır. Elektroozmoz nedeniyle oluşan iyon taşınımı; anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme reaksiyonlarına neden olur [32].

Elektrotaşınım ise elektrik akımı uygulaması ile gözenek boşluğunu dolduran sudaki iyonik türlerin polaritelerine bağlı olarak pozitif ve negatif elektrotlara doğru hareketini sağlayan bir mekanizmadır [34]. Adveksiyon, yeraltı suyu akışının neden olduğu harekettir. Difüzyon ise toprak çözeltisinde çözünen bir kirleticinin belli bir gözenek boşluğunda uniform konsantrasyona erişmek için akışkan içerisinde konsantrasyon gradienti boyunca taşınımıdır [35]. Toprağa düşük doğrusal bir akım uygulandığında, elektrik akımı, elektrotlarda elektroliz reaksiyonlarına yol açmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda anotta asidik bir ortam oluşurken katotta da alkali bir ortam oluşmaktadır [35]. Elektrokimyasal teknikler kirli topraklardaki kirletici maddenin hacmini, toksisitesini ve mobilitesini önemli ölçüde azaltmaktadır [34,36].

Elektrokinetik yöntemler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Bu yöntemin verimini artırmak ve kirleticinin mobilitesini çoğaltmak için su veya bazı uygun tuz çözeltileri sisteme eklenebilmektedir. Elektrotlara ulaşan kirleticiler elektroda elektro-kaplama veya çökeltim prosesi uygulanmasıyla, elektrot yakınındaki suyun yüzeye pompalanmasıyla veya iyon değiştirici reçineler yardımıyla bölgeden uzaklaştırılabilmektedir [37].

Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında (*in situ*) hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında (*ex situ*) düşük maliyetli bir proses olmasıdır. Ancak, toprak kütlesi içinde iletken bir gözenek sıvısının bulunması gerekliliği uygulamaya arazi özelliklerine bağlı sınırlamalar getirmektedir.

#### 2.2.1.8. Fitoremediasyon yöntemi

*Thlaspi*, *Urtica*, *Chenopodium*, *Polygonum sachalase* ve *Allyssum* gibi bazı bitkilerin kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinkoyu bünyelerinde biriktirme yetenekleri vardır. Bu nedenle, söz konusu bitkilerin yetiştirilmesi kirlenmiş toprakların arıtılmasında dolaylı bir yöntem olarak kabul edilmektedir [37]. Örneğin, çoğu bitkiler yaklaşık 100 ppm'lik bir Zn birikiminde toksisite semptomları

gösterirken, en yaygın metal hiperakümülatörü olarak bilinen *Thlaspi caerulescens*'in hiçbir toksisite semptomu göstermeksizin 26 000 ppm'in üzerinde Zn akümüle ettiği bilinmektedir [38].

Toprak kirliliğinin kontrolünde kullanılan fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri, uygulama kolaylığı ve uygulama süresinin kısıllığı gibi bazı avantajlara sahip olmasına rağmen, gerek arıtma masrafının yüksek olması, gerekse arıtma sonucunda ortaya çıkan diğer kirlenici formlarının nihai gideriminin zorlukları nedeniyle çevresel açıdan fazla tercih edilmemektedir. Kimyasal arıtma yerine kullanılan ve kısaca bitkiler kullanılarak topraktan yerinde (*in situ*) organik ve metal kirlenicilerin giderimi olarak tarif edilen fitoremediasyon yöntemi, yeni ortaya konmuş, ekonomik ve ekolojik olması ile özel donanım gerektirmemesi ve uygulanan bölgenin yeniden kullanılabilmesine imkan vermesi gibi avantajlara sahip olması nedeniyle günümüzde tercih edilen bir yöntem haline gelmektedir [39].

Fitoremediasyon yönteminin kullanımında iklim şartları ve metallerin yararılılık durumları göz önünde bulundurulmalıdır. Yöntemin uygulanmasından sonra yüksek metal içeriğine sahip bitkiler kurutma, yakma, gazlaştırma, piroliz, asit ekstraksiyonları, anaerobik çürütme gibi yöntemlerle uzaklaştırılmalıdır. Kirlenicilerin yüzeye yakın yerde bulunduğu bölgeler için uygun bir yöntem olarak geliştirilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise, diğer metodlarla karşılaştırıldığında prosesin çok daha uzun sürmesidir. Ayrıca bitki tarafından absorbe edilebilen metal miktarlarını arttırmak üzere genetik tür çalışmalarının yapılması gerekmektedir [4].

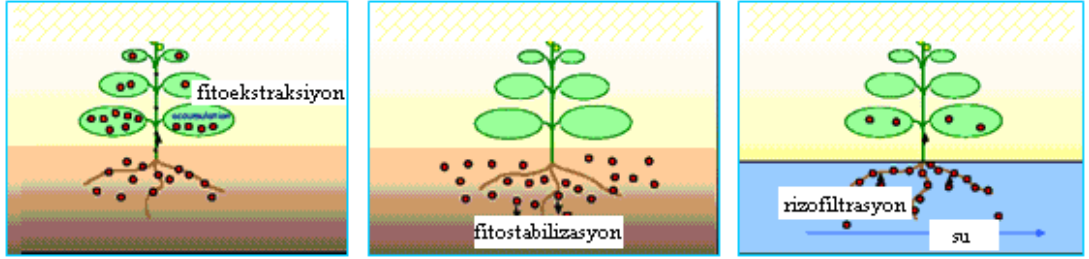
Fitoremediasyon konusu tez konusuyla yakından ilgili olduğundan aşağıda ayrıntılı olarak tekrar ele alınmıştır.

### 2.3. FİTOREMEDİASYON (BİTKİSEL ARITIM)

Fitoremediasyon, bitki esas alınarak kirlenmiş bölgeyi arıtma yöntemidir. Bu yöntem ile organik ve inorganik maddeler topraktan bitkiye aktarılmaktadır [40]. Daha düşük maliyet, insan popülasyonu ve ekosistem için risk faktörünün kabul

edilebilir sınırlarda olması durumunda, iyileştirme sürecinin nispeten daha uzun bir süre almasına karşın bitki ile iyileştirme yöntemlerinin kullanıldığı uygulamalar, sorun yaratmaksızın kullanılmaktadır [40,41,42].

Fitoremediasyon yöntemlerini fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon ve rizofiltrasyon olmak üzere üç sınıfta incelemek mümkündür (Şekil 2.9). Ayrıca organik kirleticiler için fitodegradasyon, rizodegradasyon ve fitovolatilizasyon şeklinde sınıflama yapılmıştır (Çizelge 2.3). Kirleticilerin bulunduğu ortama göre yapılan uygulama ve en yaygın kullanılan bitkiler Çizelge 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Fitoremediasyon ile topraktan metal giderim yöntemleri [43]

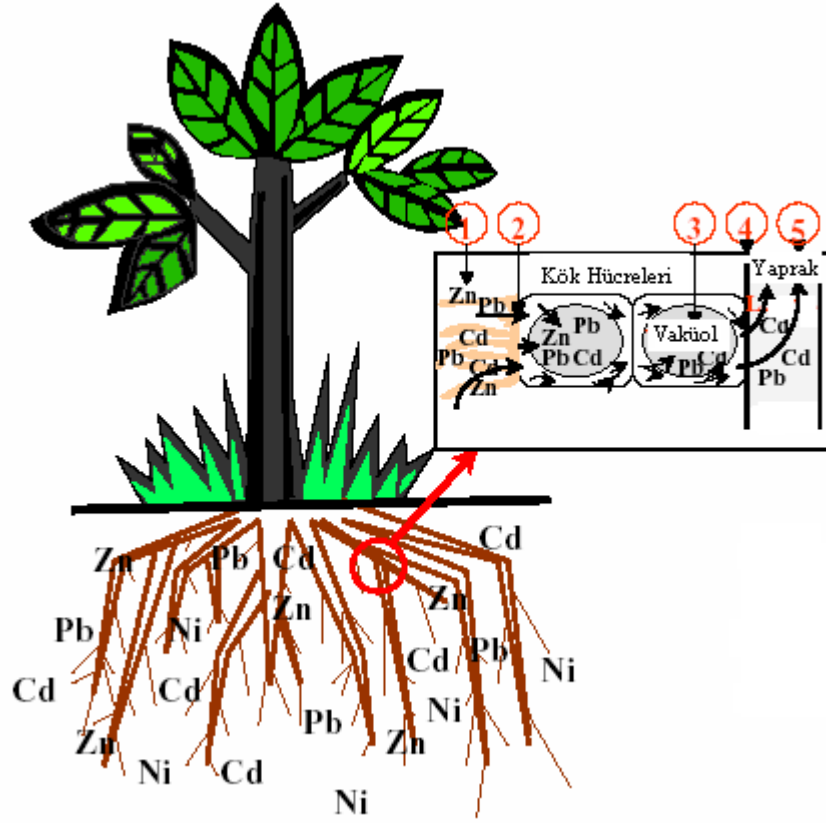
Çizelge 2.3. Fitoremediasyon teknolojilerinin metal iyonları ve organik maddelere göre sınıflandırılması [44]

Metal	Organik
Fitoekstraksiyon	Fitodegradasyon
Rizofiltrasyon	Rizodegradasyon
Fitostabilizasyon	Fitovolatilizasyon

Çizelge 2.4. Kirleticiler için buldukları ortama göre yapılan fitoremediasyon uygulamaları [44]

Uygulama	Kirleticiler	Ortam	Bitki(ler)
Fitoekstraksiyon ve Rizodegradasyon	Petrol ürünleri ve hidrokarbonlar	Toprak ve yer altı suyu	Yonca, kavak, Ardiç
Fitostabilizasyon	Ağır metaller	Toprak	Hibrid kavak, çim
Rizofiltrasyon	Radyoaktif maddeler	Yer altı suyu	Ayçiçeği
Fitoekstraksiyon	Radyoaktif maddeler	Toprak	Hind hardalı, lahana
Fitodegradasyon	Patlayıcı madde atıkları	Yer altı suyu	Su mercimeği

Fitoremediasyon ile ilgili olarak metal iyonu alımı ve bitkide akümülyasyon mekanizması Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Metal iyonu alımı ve bitkide akümülayon mekanizması [38]

Şekil 2.10'da numaralandırılan mekanizmaların açıklanması;

1. Kök yüzeyinde metal iyonlarının bir kısmının tutulması.
2. Kök hücreleri içersine hücre membranları içersinden biyoyararışılı metal iyonu taşınımı.
3. Kök içersine absorblanmış bir metal fraksiyonunun hareketsizlenmesi.
4. Hareketli metal iyonlarının bir kısmının hücre membranlarına geçmesi ve bitkiye taşınımı.
5. Metal iyonlarının köklerden bitki gövdesine ve yapraklarına taşınımı.





Bitkisel madencilik (phytomining) denilen bu yöntem; işlenerek çıkarılması ekonomik olmayan maden cevherlerinin elde edilebilmesi yolunu açmaktadır. ABD’de bu yolla altın ve nikel gibi elementler geri kazanılmaktadır [41, 47, 48]. Bu yöntem için uygun ve çoğu *Brassicacea*, *Euphorbiacea*, *Asteraceae*, *Lamiaceae* ve *Scrophulariaceae* familyalarından olmak üzere bünyesinde ağır metal iyonlarını biriktirebilen 400 kadar tür saptanmıştır [41, 47, 48].

Bitkisel özütleme, metalleri ve radyoaktif elementleri taşınabilir kimyasal formlara dönüştürerek tutulmasını sağlar. Bu formlar insan ve çevre sağlığı için kirleticinin en tehlikesiz halidir. Diğer arıtım yöntemleriyle karşılaştırıldığında, maliyeti oldukça düşük ve materyallerin elle işlenmesi oldukça sınırlıdır. Genellikle bu işlemten sonra yetişecek bitki türleri içinde daha verimli bir toprak ortamı hazırlanmış olur [46].

Bu yöntem, uygulanan diğer tekniklere göre daha fazla zaman alır. Ayrıca çok yoğun kirleticinin bulunduğu yerlerde uygulanması zordur. Ayrıca bölgenin ekosisteminde bulunan bitki türleri seçilmelidir. Kullanılacak bitkiler hasat edileceğinden mevsimlik olmamalıdır. Eğer bitkinin alımını kolaylaştırmak için toprakta katkı maddeleri kullanılacaksa, bitki alımından önce taşınımı engellemek için ilave önlemler alınması gerekmektedir. Kirleticileri gövdesinde biriktiren bitkilerin hayvanlar tarafından yenmesi problem oluşturacağından dikkatli olunması gereklidir. Bitkisel özütleme organik kirleticileri direk olarak topraktan gideremez. Ancak mikrobiyal aktiviteyle desteklenmiş kök sistemleri bunu gerçekleştirebilmektedir (Şekil 2.12 ) [46].



Şekil 2.12. Mikrobiyal aktiviteyle desteklenmiş bir bitki kökü [49]

Bitkisel özütleme genellikle düşük maliyetlidir. Ancak bu durum uygulanacak bölgenin yapısına bağlıdır. Bazı araştırmalara göre maliyetin her m<sup>3</sup> toprak için yaklaşık 16-62 \$ arasında olduğu hesaplanmıştır [46].

#### 2.3.1.2. Fitostabilizasyon (Bitkisel sabitleme)

Bu yöntem doğal ortamda toprağın stabil hale getirilmesi için uygulanır. Burada bitkinin yetiştiği toprağın içindeki kirlilik etmenlerinin kökler çevresinde veya içinde biriktirilmesi ya da tutulmasının yanı sıra kirleticilerin rüzgar, su erozyonu, yıkanma ve toprak dağılması ile taşınmasının engellenmesidir. Bitkinin kök çevresi, mikrobiyolojisi ve kimyası ile yakından ilişkili olan sistemde bitki kirletici etmenin yapısını suda çözünemez şekilde değiştirebilir [40].

Köklerle sabitleme toprak, sediment ve çamurda uygulanabilir. Toprak taşınmasını gerektirmemesi önemli bir avantajdır. Ayrıca alan bitkilendirildiği için ekosistem zenginleştirilir. En önemli dezavantajı kirlilik etmenlerinin alanda kalarak uzun zaman içindeki değişikliklerle taşınabilmesi veya yıkanarak taban suyuna karışabilmesidir [40].

#### 2.3.1.3. Rizofiltrasyon (Köklerle süzme)

Köklerle süzme, biyotik ve abiyotik işlemlere bağlı olarak kirleticilerin köklerin içine alınması veya bitki köklerin üzerinde tutulup kalmasıdır (*adsorpsiyon*). Bu işlemlerin oluşu sırasında kirleticiler bitkiye alınabilir ve

taşınabilir. Burada temel olan kirleticilerin bitki üzerinde veya içinde hareketsizliğinin sağlanmasıdır. Kirleticiler daha sonra çeşitli yollarla bitkiden alınabilir. Bu yöntem yer altı suları, yüzey suları ve atıksularda da uygulanmaktadır. Karasal ve sucul bitkilerin kullanılmasına olanak tanınması sistemin avantajıdır. Ayrıca sistem doğal ortamlarda uygulanabilirliğinin yanı sıra havuz, tank, gölet gibi yapay alanlarda da uygulanabilir. Suda bulunan kirleticilerin bitki tarafından alınması olarak sağlayacak pH'a getirilmesi, su akış hızının kontrol altına alınması ve bitkilerin belirli aralıklarla yenilenmesi için iyi bir mühendislik sistemi gerektirir [47].

#### 2.3.1.4. Fitodegradasyon (Bitkisel bozunum)

Bitkisel bozunum olarak da bilinen fitodegradasyon organik maddelerin ya da inorganik bileşiklerin bitki bünyesine alınarak metabolizma işlemleri sırasında parçalanarak yapısının değiştirilmesidir. Parçalanma işlemi bitkinin dışarıya bıraktığı bileşiklerle bitki dışında da olabilir. Fitodegradasyon işleminde bitkinin organik bileşikleri bünyesine alması gerekir. Bu işlem genellikle kök bölgesi ile hatta en u kök kısımları ile sınırlıdır [46].

Organik bileşiklerin bitki bünyesine alınabilmesi, suda çözünürlüğü, bitki tipi, kirlilik etmeninin toprakta kalma süresi ile toprağın fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır. Hemen suda çözünebilir bileşiklerin bitki tarafından alınması zordur. Fitodegradasyon toprakta, sedimentte, çamurda ve yeraltı sularında bulunan organik bileşiklerin gideriminde uygulanabilir. Yeraltı suları pompalarla yüzeye alınır. Yöntemin en önemli avantajı indirgenme veya bozunmanın fizyolojik olaylar doğrultusunda bitki içinde olması ve mikroorganizmalara bağlı olmamasıdır. Yöntemin dezavantajı ise bozunma sırasında zehirli ara ve son ürünler oluşabilmesi ve bunların saptanmasının zorluğudur. Örneğin, kavak derin kökleri ile taban suyundaki azotu (nitrat) almakta, bitkide azot proteinlere veya azot içeren bileşiklerin yapısına girmekte ve bir kısmı da gaz olarak atmosfere bırakılmaktadır [47].

### 2.3.1.5. Rizodegradasyon (Köklerle bozunum)

Köklerle bozunum, kök çevresindeki mikroorganizmaların zenginleştirilerek organik bileşiklerin toprakta parçalanması işlemidir. Kök çevresinde mikrobiyal aktiviteleri etkileyen ve köklerden bırakılan şeker, amino asit, organik asit, yağ asitleri, sterol, büyüme etmenleri ve enzimler bulunur. Kirlilik yaratan organik bileşikler de bu çevrededir. Kökle bozunumun en önemli yararı kirleticilerin doğal ortamda giderilmesidir. Ancak bunlar farklı yapılarda bitki veya atmosfere az da olsa taşınır [46].

Köklerle bozunum petrol artıkları, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, pestisitler, klorlu çözücüler, pentaklorofenol, poliklorlu bifeniller gibi kirletici bileşiklerine karşı uygulanabilir [46].

### 2.3.1.6. Fitovolatilizasyon (Bitkisel buharlaştırma)

Bitkisel buharlaştırma, organik (klorlu çözücüler) ve inorganik (Hg, Se) kirletici maddelerin bitki bünyesine alınarak, yapısının atmosfere verilecek şekilde değiştirilmesi ve atmosfere verilmesidir. Yöntemin en önemli avantajı çok zehirli bileşiklerin (örneğin civalı bileşikler) daha az zehirli yapılara dönüşmesidir. Ancak çok zehirli bileşiklerin atmosfere bırakılabilmesi de bir dezavantajdır [41].

Bu sistemde kök derinliği çok önemlidir. Yeraltı sularındaki bir kirletici söz konusu ise bitki köklerinin derin olması gerekir. Kirli yeraltı suları pompalarla yüze çıkarılarak sudaki kirleticinin daha sık bitki köklerine alınması da sağlanabilir.

## 2.4. FİTOREMEDİASYONUN YARARLARI ve ZARARLARI

Fitoremediasyon çok yeni bir teknoloji olmasıyla birlikte birçok avantaj ve dezavantaja sahiptir. Fitoremediasyon yöntemi diğer geleneksel giderim yöntemleriyle karşılaştırıldığında yararları ve zararları daha anlaşılır hale gelecektir.

#### Yararları;

- ❖ Daha ekonomiktir.
- ❖ Bölgenin tekrar kullanılmasında yeni bir bitki topluğu oluşturulmasını gerektirmez.
- ❖ Geleneksel metotlara nazaran daha estetik görünüm ve memnun ediciliğe sahiptir ve halk tarafından daha hoş karşılanabilir.
- ❖ Kirlenmiş bölgenin kazılarak başka bir yere taşınmasına gerek olmayıp böylelikle kirleticilerin yayılma riski de azaltılmaktadır.
- ❖ Tek bir kirleticiden ziyade daha fazlasıyla kirlenmiş bölgenin arıtımı potansiyeline sahiptir.

#### Zararları;

- ❖ Bitkilerin büyüme ve gelişme şartlarına (iklim, jeoloji, rakım ve sıcaklık) bağlıdır.
- ❖ Başarısı bitkinin kirleticiye olan toleransına bağlıdır.
- ❖ Dökülen kısımlarda toplanan kirleticiler sonbaharda tekrar çevreye bırakılabilir.
- ❖ Kirleticiler yakıt olarak kullanılan (kereste) bitki dokularında toplanmış olabilir.
- ❖ Diğer teknolojilere göre giderim daha uzun zaman alabilir.
- ❖ Kirletici çözünürlüğü ve yıkanma olasılığı artabilir [44].
- ❖ Bitki ile giderim işlemi sonrasında bitki atıklarının değerlendirilmesi problem yaratabilir [28].

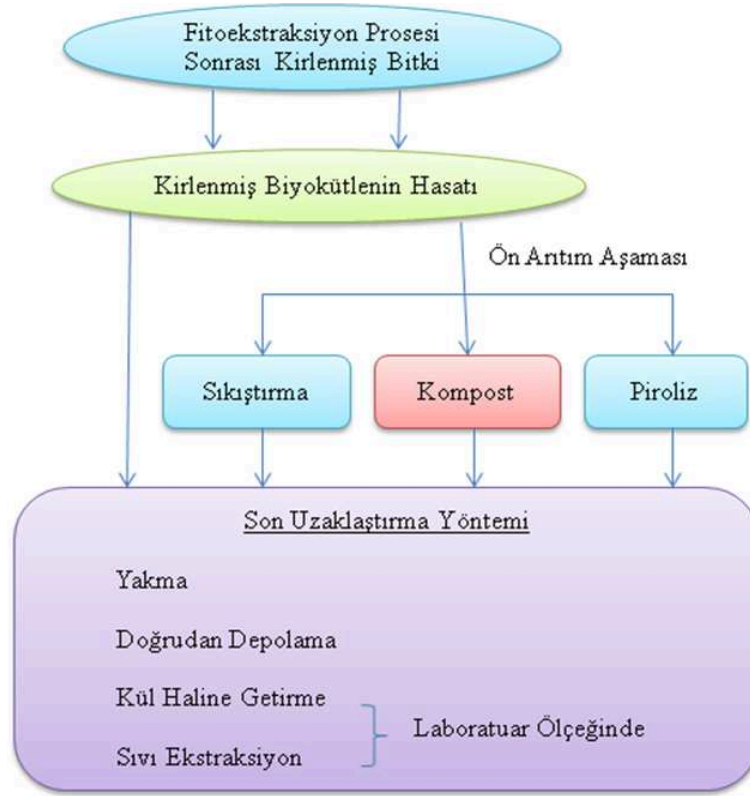
Fitoremediasyon yönteminin diğer toprak arıtım yöntemleri ile maliyet açısından karşılaştırılması Çizelge 2.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Fitoremediasyon yönteminin diğer toprak arıtım yöntemleri ile maliyet açısından karşılaştırılması

Arıtım Türü	Arıtım Maliyeti (\$/ton)
Fitoremediasyon	10-35
Biyoremediasyon ( <i>in situ</i> )	50-150
Toprak Yıkama	80-200
Solidifikasyon/Stabilizasyon	240-340
Çözücü Ekstraksiyonu	360-440
Yakma	200-1500

## 2.5. FİTOEKSTRAKSİYON ÜRÜN ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Fitoekstraksiyon yönteminin uygulanmasından sonra yüksek metal içeriğine sahip bitkiler elde edilmekte ve bunlar ikincil bir kirlenici kaynağı olduğundan önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Arıtım işlemi sonrasında elde edilen bitki atıklarının değerlendirilmesi en önemli sorundur. Bu nedenle fitoremediasyon yöntemi, son uzaklaştırma veya giderme yöntemi olarak düşünülmemelidir. Son uzaklaştırma veya giderim işlemi, fitoremediasyon sonucunda ortaya çıkan bitkilerin yakılması veya uygun bir alanda depolanmasıyla gerçekleştirilebilmektedir [39]. Oysa hasat edilen bitkinin yeniden kullanılabilmesi önemli bir avantajdır. Hasat edilen kısımlar gübre olarak kullanılabilirdiği gibi, içindeki ağır metal geri kazanılabilir. Fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesinde önerilen teknikler Şekil 2. 13' de genel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesinde önerilen teknikler [45]

Kompostlama, bazı araştırmacılar tarafından hasat sonrası yetişen biyokütleye uygulanan işlem olarak belirtilmektedir [5,10, 48,50, 51, 52].

Hetland ve ark. [53] tarafından, fitoekstraksiyon sonucu elde edilen kurşun ile kirletilmiş bitki materyali (küçük ayçiçeği, çimen) ile laboratuvar ölçekli deneyler yapılmıştır. Parçalanmış biyokütleye (partikül çapı 0,16 cm'den daha küçük), sabit havalandırmayla 125 mL borosilikat şişesinde iki saat boyunca kompostlanmıştır. Toplam kuru kütle kaybı yaklaşık olarak % 25'tir.

Piriliz anaerobik koşullar altında gerçekleşmektedir. Son ürün pirolitik gaz ve kok kömürüdür. Kirletilmiş biyokütleye ağır metaller kok kömüründe bulunmaktadır. Bu da oluşmuş olan son ürünün tehlikeli bir atık olduğu için artırılması ve tehlikeli atık deponi alanında depolanması gerektiği anlamına gelmektedir [45].

Hasat edilen bitki materyalinin hacmi ve ağırlığı kül haline getirme ile de azaltılabilir. Kirletilmiş ürün atıklarına bu şekilde bir uygulama yapılmasından sık sık söz edilmesine rağmen bu uygulama üzerine veri bulunmamaktadır (Çizelge 2.7) [5, 10, 48, 51, 52, 54, 55, 56].

Kirletilmiş bitki biyokütlesinin hacminin azaltılması kompostlama, sıkıştırma ya da piroliz işlemleri ile yapılabilir (Şekil 2.13). Ön arıtım aşamalarının karşılaştırılması Çizelge 2.6’da görülmektedir. Bu ön işlem metotlarının uygulanması, arıtım ve atık deponi alanına taşıma maliyetini düşürür.

Çizelge 2.6. Ön işlem metotlarının karşılaştırılması [45]

Proses	Atığın Taşınma Maliyeti (Euro/t/km)	Bölgenin Hazırlama Maliyeti (Euro/m <sup>2</sup> )	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 2.7. Fitoremediasyon sonrası oluşan bitkilere uygulanabilecek proseslerin karşılaştırılması [45]

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

### 2.5.1. Biyokütle Enerjisi ve Kaynakları

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır.

Enerji üretiminde kullanılacak biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabiliriz [57].

### 2.5.1.1. Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji bitkilerini sayabiliriz. Enerji bitkileri olan tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO<sub>2</sub> ve suyu daha iyi kullanmakta, kuraklığa karşı daha dayanıklı olmakta ve fotosentetik verimleri daha yüksek bulunmaktadır. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir [57].

Türkiye’de; bitki artıkları, fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçekirdeği kabuğu, çığıt ve mısır gibi artıklar enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kuru biyokütlenin ısıl değeri 3 800-4 300 kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eşittir. Biyokütlenin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir [57].

Biyokütlenin enerji üretimi amacıyla geniş oranda kullanımını engelleyen bazı problemler vardır. Bunlar; biyokütle kaynağının yoğunluğu nedeni ile nakliye ve depolama maliyeti ve bu ürünlerin hektar başına üretim verimliliğinin düşük olmasıdır. Türkiye’de odun ve bitki artıkları yıllardır ısınma amaçlı olarak kullanılmaktadır. 1997 yılı sonuçlarına göre birincil enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimi içindeki odunun payı % 8,1 iken hayvan ve bitki artıklarının payı % 2,3 ile sınırlı kalmıştır. Odunun (odun ve benzeri selüloz ihtiva eden maddelerin) biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesinde izlenen yollardan birisi oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda (350-800 °C) piroliz yapmaktır. Piroliz sırasında odun kömürü ile birlikte asetik ve formik asit, metanol, aseton ve formaldehit gibi ürünler de elde edilmektedir. Hızlı ve verimli bir piroliz için odunun tamamen kurutulması ve 150-200 °C’a kadar ön ısıtma işlemi gerekmektedir. Katı yüzdesi fazla olan atıklardan piroliz ile gaz yakıt ve aktif karbon üretimi yapılmaktadır [57].

Bitkisel kaynaklı biyokütleden elde edilen etil alkol, metil alkol ve fosil kökenli yakıtlar, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, petrol ürünleri yerine kullanılmaya başlanmıştır. Metil alkolün üretimi ve kullanılmasında bazı sorunlar

olduğu için etil alkol tercih edilmektedir. Etil alkol; alkollü içkilerde, kimya sanayiinde, fuel-oil veya motorine katılarak yakıt olarak kullanılmaktadır. Etonol üç farklı biyokütleden üretilmektedir.

- ❖ Şekerli bitkiler (şeker kamışı, şeker pancarı, sorgum)
- ❖ Nişastalı bitkiler (mısır, patates)
- ❖ Selülozlu bitkiler (odun, zirai artıklar)

Şekerli karbonhidratlardan etanol üretiminde karbonhidratın basit şeker formunda ve fermente edilebilir durumda olması ve elde edilen artık elyaf veya küspenin tekrar süreç içerisinde enerji hammaddesi olarak kullanılabilmesi gerekmektedir. Nişastalar ise daha kompleks yapıya sahip olmalarından dolayı şekerleşme süreci ile ihtiva ettikleri karbonhidratlar basit şeker formuna dönüşmektedir. Bu ilave bir sürece ihtiyaç duyduğundan yatırım ve işletme masraflarını artırmaktadır [57].

Selülozlu bitkilerin ihtiva ettikleri karbonhidratlar gerek moleküler yapı ve gerekse fermente edilebilir şekere dönüşüm süreçleri açısından önceki gruplara nazaran daha karmaşık yapıya sahip olduğundan alkol dönüşüm verimleri düşüktür. Etanolün otomobil yakıtı olarak en yaygın kullanıldığı ülke Brezilya'dır. Etanol, şeker kamışından, fermantasyon ve damıtma sonucunda % 94-96 saf alkol alınacak şekilde üretilmektedir. Biyokütle kökenli sentetik akaryakıt kapsamında yer alan alkol karışumlu benzin ve bitkisel yağ karışumlu motorin dışında, bazı enerji bitkilerinden elde edilen yağlar dizel yakıtı yerine kullanılabilir [57].

#### 2.5.1.2. Hayvansal atıklar

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı da oldukça yaygındır. Herhangi bir atıktan metan meydana gelişi, bakteriler tarafından iki kademede gerçekleştirilir. Önce kompleks organikler, asit bakterileri tarafından uçucu asitlere dönüştürülür. Sonra uçucu asitler metan bakterileri tarafından metan

haline getirilir. Elde edilen gaz % 55-70 metan, % 30-45 karbondioksit, az miktarda hidrojen sülfür ve hidrojen içerdiği bilinmektedir. Biyogazın ısı değeri, karışımdaki metan yüzdesine bağlı olarak 1 900 ile 27 500 kJ/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir [57].

#### 2.5.1.3. Şehir ve endüstri atıkları

Çöp deponi alanlarında ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa anaerobik organizmalar tarafından parçalanarak metan gazına dönüştürülecektir. Metan gazı aynı zamanda sera etkisinin oluşmasında en az karbondioksit ve su buharı kadar etkili olduğundan oluşumu kontrol altına alınarak değerlendirme yoluna gidilmiştir. Bu amaçla çöp depolama alanında oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazda metan diğer bileşenlerden ayrılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve gaz jeneratöründe elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya sanayinde saf metan haline getirilerek organik maddelerin üretiminde kullanılabilir. Elde edilen biyogazın doğal gaz dağıtım sisteminde kullanılması, gaz karışımından metanın ayrılma işleminin pahalı olması nedeniyle fazla uygulanmamaktadır. Toplanan çöpün bileşimine bağlı olarak oluşan gaz içindeki bileşenler; metan % 35-60, karbondioksit % 35-55, nitrojen % 0-20 arasında değişmektedir. Depolama alanından oluşan 1 metreküp gazın ısı değeri ise yine çöpün bileşenlerine bağlı olarak 18- 27 MJ/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir [57].

#### 2.5.2. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesi

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde göz önüne alınması gereken faktörleri; enerjinin az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması olarak sıralanabilir. Enerji dönüştürülmesinde kullanılan teknolojinin basit ve çabuk uygulanabilir olması, yeterince eğitilmiş personele ihtiyaç duyulması da önemli bir faktördür. Bu nedenlerle katı organik atıklardan özellikle orman ve tarım artıklarından en basit şekilde enerji dönüşümü, onları doğrudan yakmakla

mümkün olmaktadır. Bu şekilde yalnız hava kirliliğine yol açan enerji elde edilmiş olur. Ayrıca istenilen enerjinin devamlılığı da çok önemlidir. Büyük hacimdeki orman ve tarımsal ürünlerin uzak yerlere taşınması kapsadıkları önemli miktarda su nedeniyle ekonomik değildir. Doğrudan yakmanın yerine piroliz veya gazlaştırma işlemleri ile yaygın yakıtlara dönüştürülebilir. Bu yöntemler sayesinde katı yakıttan sıvı ve gaz yakıtlar üretilmektedir. Biyokütlenin geride kül ve curüftan başka bir şey bırakmayacak şekilde hava ile belirli bir basınç altında ısıtılması sonucunda yanar nitelikte gaz üretilir. Üretilen bu gaz hidrojen ve karbon monoksit yönünden zengin olduğundan kimya sanayiinde ana madde olarak ta kullanılabilir. Teknolojide, biyokütlenin en uygun şekilde kullanılabilmesi için onun bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunlar, nem oranı (% olarak su miktarı), karbon/azot oranı (C/N), kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Enerji dönüşümünde kullanılacak biyoküteller için bu özelliklerin bilinmesi gerekmektedir [58].

İçinde % 35'den daha fazla su ihtiva eden biyokütle termokimyasal dönüşüm sonucu elektrik üretimi için uygun değildir. Biyokütle içerisinde yüksek oranda şeker bulunuyorsa bu ürün alkol fermantasyonu ve anerobik fermentasyon için uygundur. Nem oranının yanında parça boyutu da uygun dönüşüm sisteminin seçiminde önemli bir parametredir. Direk yakma için % 8-15 arası nem oranı uygun olup, ocak ateşinde yakmada 50-100 cm arası parça boyutu idealdir. Bu boyut, pişirme sobasında 15-35 cm'ye kadar düşer. Koklaştırma işlemi % 8-15 arası nem oranları tercih edilir. Odunun gazlaştırma sistemde kullanılabilmesi için odun içindeki nemin ayarlanması gerekir. Bu da ancak kurutma işlemi ile gerçekleşir. Enerji verimini birim hacim başına artırmak için briketleme işlemi yapılır. Böylece daha kolay taşıma ve stoklama sağlanır [58].

### 2.5.3. Biyokütlenin Isıl Parçalanması

Biyokütlenin ısıl parçalanmasında üç farklı yöntem uygulanmaktadır.

### 2.5.3.1. Piroliz

Organik maddeler oksijensiz ortamda ısıtılırsa ortaya çıkan termal parçalanma sürecine piroliz adı verilir. Oksijensiz ortamda 500-600 °C' a kadar yapılan ısıtmada; gaz bileşenleri, uçucu yoğuşabilir maddeler, mangal kömürü ve kül açığa çıkar. Yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise gaz bileşenleri ve odun gazı açığa çıkar. Piroliz süreci şu şekilde gerçekleşmektedir: Oksijensiz ortamda karmaşık organik moleküller 400-600 °C sıcaklık bölgesinde parçalanarak yanabilir, yanamaz gazlar, katran ve zift açığa çıkar. Odunun pirolizi 4 karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200 °C'a kadar olan sıcaklık bölgesi olup burada su, CO<sub>2</sub>, formik asit ve asetik asit açığa çıkar. İkinci bölge 200-280 °C sıcaklık bölgesi olup; su buharı, formik asit, asetik asit, bir miktar CO ve glioksal açığa çıkar, reaksiyon hala endotermik olup gazların büyük bir kısmı yanamaz niteliktedir. Üçüncü bölge 280-500 °C arasında olup yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlar. 280-400 °C arasında yaklaşık 880 kJ/kg ısı açığa çıkar. Yanabilir gazlar her şeyden önce CO ve CH olup formaldehit, formik ve asetik asit, metanol ve sonraki aşamada bir miktar H<sub>2</sub> açığa çıkar. Küçük katran damlacıkları gaz akımıyla nakledilir. Dördüncü bölge 500 °C'nin üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam eder. Yüksek düzeyde yanabilir maddeler, CO, H<sub>2</sub>, metanol ve aseton oluşur. Karbonla su buharının temasından CO ve H<sub>2</sub> elde edilir [58].

### 2.5.3.2. Koklaştırma

Koklaştırmada; odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda kimyasal parçalanmaya uğrarlar. Bu işlem de farklı sıcaklık bölgelerinde gerçekleşir. Yaklaşık 170 °C'a kadar suyun buharlaşması tamamlanır. 180 °C'den yüksek sıcaklıklarda odun polimerlerinin parçalanma tepkimeleri açığa çıkmaya başlar. 200-350 °C sıcaklıklar arasında ekzotermik reaksiyonlar meydana gelerek metanol, asetik asit, katran, CO ve su açığa çıkar. 350 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ek katran ürünleri oluşur. 500 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda çatlama süreci ve dehidrasyon tepkimeleri oluşur [58].

### 2.5.3.3. Gazlaştırma

Organik maddelerin gazlaştırılmasında yaklaşık 500 °C sıcaklığa kadar olan süreç piroliz safhası olup burada; karbon, gazlar (kalorifik değeri 20 MJ/m<sup>3</sup>'e kadar çıkabilir) ve katran elde edilir. Isıtma 1000 °C' e kadar çıkıldığında karbondaki su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H<sub>2</sub> üretilir. Hammaddedeki değişken oksijen oranına bağlı olarak gazlaştırma işlemi için ilave oksijen girdisi gerekemeyebilir. Gazlaştırmada önemli olan biyokütlenin nem oranının % 30'u geçmemesidir. Nem arttıkça gazın ısıl değeri düşmektedir. Ayrıca hacimsel olarak yanabilir gaz olan CO miktarı düşerken CO<sub>2</sub> miktarı da artmaktadır [58].

Bitkisel atıklar yakılırsa kısmi yanmada ısıl değeri 4 500-6 000 KJ/m<sup>3</sup> olan gaz üretilir. Gazlaştırıcının içindeki kor halinde bulunan maddeye su buharı püskürtülürse su gazı elde edilir. Bu gazın ısıl değeri 10 MJ/m<sup>3</sup>'tür. Bu gaz CO ve H<sub>2</sub> den oluşur. 2,5-3,0 kg odun 1 litre petrolün yerine, 3,0-3,5 kg odun ise 1 litre dizel yakıtına eşdeğerdir. Kömür ve biyokütlenin gazlaştırılması çok eski zamandan beri bilinen bir teknolojidir. İşlem sonucu elde edilen yanabilir gaz karışımı, benzin ve dizel yakıtı gibi içten yanmalı motorlarda kullanılabilir. Biyokütleden üretilen bu gaz, benzin ve motorin ile karşılaştırıldığında ucuz ve güvenilir bir yakıt olduğu görülmesine karşılık uzun bir süre motorlarda kullanılmamıştır. Ancak benzinin bulunmadığı dönemlerde ve özellikle de II. Dünya savaşında yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Burada daha az kullanılmasındaki en önemli faktör; petrol ürünlerine göre üretimi ve depolanmasının daha zahmetli olması, gaz üretim sistemlerinin çalıştırılması için farklı üniteler gerektirmesidir. Gazlaştırıcı bir sistem başlıca; bir gazlaştırıcı ünite, temizleme sistemi ve enerji dönüşüm sisteminden (yakma veya içten yanmalı motor) oluşur. Burada en önemli problem gaz üretmek değildir. Üretilen gazın içten yanmalı motorların kullanabileceği şekilde fiziksel ve kimyasal özelliklerini sağlamaktır. Benzin ve dizel motorlarının ihtiyacı olan petrol kökenli yakıt bir depodan sıvı halde emilir. Bu yakıtlar homojen olup bileşenleri zamanla değişmez. Bu nedenle bu motorlarda yakılmasında ve sistemin çalıştırılmasında bir problem oluşturmaz. Gazlaştırıcıda üretilen yanabilir gazlarda homojen bir karışım

yoktur ve zamana bağılı olarak da gazın fiziksel ve kimyasal özellikleri (bileşimi, enerji miktarı, kirliliği) değişebilir [58] .

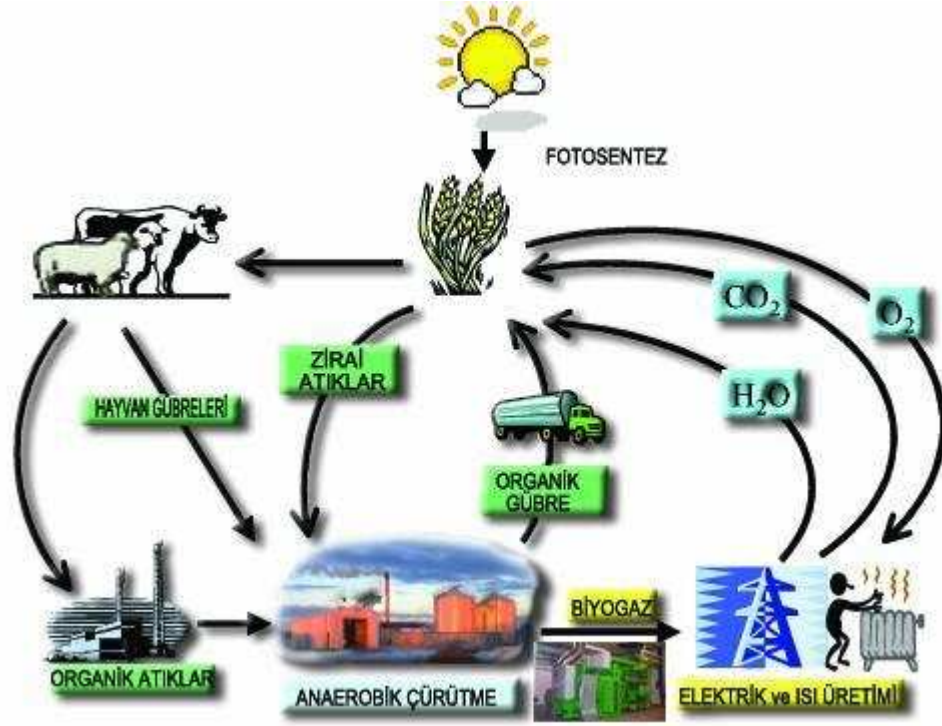
#### 2.5.4. Biyogaz

Anaerobik parçalanma sonucu, % 50-80 CH<sub>4</sub> (metan) ve % 20-50 CO<sub>2</sub> (karbon dioksit) ve çok az miktarlarda hidrojen, karbon monoksit, azot, oksijen ve hidrojen sülfür gibi içeren gaz karışımı oluşmaktadır. Biyolojik yolla üretilen bu gaz biyogaz olarak tanımlanmaktadır. Oluşan bu gazın bileşimi kullanılan hammaddeye ve ortam koşullarına göre değişmekle beraber % 99 CH<sub>4</sub> içeren biyogazın (doğalgaz) ısı değeri 37,3 MJ/m<sup>3</sup> , % 65 CH<sub>4</sub> içeren biyogazın ısı değeri ise 24,0 MJ/m<sup>3</sup>’ dır [64].

Anaerobik parçalanma biyokütlenin oksijensiz ve mikroorganizmaların bulunduğu ortamda, mikroorganizmalar tarafından başka ürün ve yan ürünlere dönüştürülmesidir.

Anaerobik işlemler, yıllardır, gerek gelişmiş gerekse gelişmekte olan ülkelerde biyokütleden enerji üretimi amacıyla kullanılmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde tarımsal ve hayvansal atıklar yakılarak elde edilen enerji ısınma ve konvansiyonel enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde ise bu atıklar merkezi biyogaz üretim tesislerinde fermente edilerek üretilen metan gazından önemli miktarlarda enerji üretilmekte ve kullanılmaktadır [58, 59].





Şekil 2.14. Fotosentez, biyogaz üretimi ve kullanımı döngüsünün şematik gösterimi

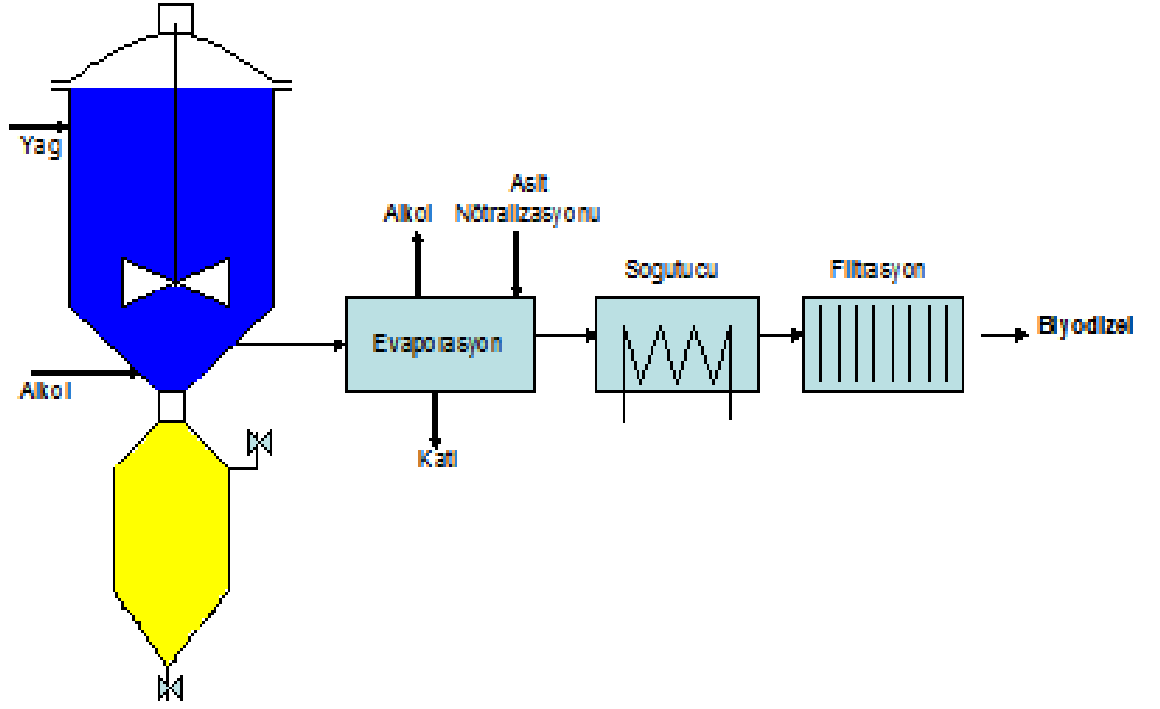
#### 2.5.5. Biyodizel

Biyodizel; ayçiçek, kanola, soya, aspir, pamuk, mısır gibi yağlı tohum bitkilerinden ham veya rafine olarak elde edilen bitkisel veya hayvansal yağların bir katalizör (asidik, bazik veya enzimatik) eşliğinde bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan yenilenebilir bir üründür [65].

Biyodizelin çevre açısından avantajları;

- ❖ Biyodizelin çevre açısından en önemli avantajlarından biri yenilenebilir hammaddelerden elde edilerek sürdürülebilir bir enerji potansiyeline sahip olmasıdır.
- ❖ Doğada biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabildiği için birikerek toksik etki yaratmamaktadır. Yapılan çalışmalarda biyodizelin suda 28 günde % 95'inin, dizelin ise % 40'mın bozunabildiği gösterilmiştir.

- ❖ Atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilebildiği için oluşan atık miktarı azaltılabilir. Böylece biyodizel üretimi, atıklardan enerjinin geri kazanıldığı çevre dostu bir proses olarak görülebilir.
- ❖ Biyodizel emisyonları kimyasal olarak dizelden farklıdır, genellikle daha düşük CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, poliaromatik ve partiküler madde emisyonları içerir. Avrupa Birliği tarafından yayınlanan araştırma raporu sonuçlarına göre; 1 litre dizel tüketiminden 3,2 kg CO<sub>2</sub> emisyonu meydana gelirken, biyodizel tüketiminde bu miktar 0,7 kg/L seviyesine kadar düşmektedir.
- ❖ Sera gazları içinde büyük bir orana sahip olan CO<sub>2</sub> dünyanın en önemli çevre sorunlarından biri olan küresel ısınmaya neden olmaktadır. Yine CO<sub>2</sub> ile birlikte yanma sonucu açığa çıkan ve sera gazları arasında yer alan CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, emisyonları da sera gazı etkisini hızlandırmakta ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Biyodizel, tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, biyolojik karbon döngüsü içinde, fotosentez ile CO<sub>2</sub>'i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini artırıcı yönde etki göstermez. Ayrıca CO, SO<sub>x</sub> emisyonlarının, partikül madde ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı kanıtlanmıştır.
- ❖ Biyodizelin NO<sub>x</sub> emisyonları dizel yakıtı göre daha fazladır. Emisyon miktarı motorun biyodizel yakıtı uygunluğuna bağlı olarak değişir. NO<sub>x</sub> emisyonlarının % 13 oranına kadar arttığı test edilmiştir. Bununla birlikte biyodizel kükürt içermez. Bu yüzden NO<sub>x</sub> kontrol teknolojileri biyodizel yakıtı kullanan sistemlere uygulanabilir. Konvansiyonel dizel yakıtı kükürt içerdiği için NO<sub>x</sub> kontrol teknolojilerine uygun değildir.
- ❖ Ozon tabakasına olan olumsuz etkiler biyodizel kullanımında dizel yakıtı nazaran % 50 daha azdır. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarda yok denecek kadar azdır.
- ❖ Biyodizel yakıtının yanması sonucu ortaya çıkan CO (zehirli gaz) oranı dizel yakıtının yanması sonucu oluşan CO oranından % 50 daha azdır.
- ❖ Ayrıca, biyodizelin sudaki canlılara karşı herhangi bir toksik etkisi yoktur. Buna karşılık 1 litre ham petrol 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine neden olabilmektedir [60].



Şekil 2.15. Biyodizel üretim prosesi

## 2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Robinson ve ark. [61], N-P-K ile gübrelenmiş ve 9 ton/ha verim alınmış *Alyssum bertolini* bitkisindeki metal (element) derişimlerini ve bu metallerin fiyatını belirlemişlerdir (Çizelge 2.8). Böyle bir verimle metallerin tümü geri kazanıldığında tahmini değerinin 500 \$/ton bitki olacağı bildirilmektedir.

Çizelge 2.8. N-P-K ile gübrelenmiş ve 9 ton/ha verim alınmış *Alyssum bertolini* bitkisindeki metal (element) derişimleri ve bu metallerin fiyatı

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

Reeves ve Adıgüzel [62], Türkiye’ de endemik olarak yetişen ve Ni hiperakümülatörü bitkilerden *Alyssum*’ un bazı çeşitlerinde Ni derişimlerini belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre g/kg olarak *Alyssum cassium* 5,59-20,00, *Alyssum callichroum* 0,033-10,9, *Alyssum huber-morathi* 1,22-13,5, *Alyssum masmenaeum* 5,48-24,3, *Alyssum pinifolium* 6,67-12,6 *Alyssum pterocarpum* 1,19-6,74 g Ni/kg bitki olduğu belirtilmiştir.

Literatürde fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesinde metalin bitkiden ekstraksiyonla bir çözeltiye alınması konusunda çok az bilgi mevcuttur. Kirlenmiş ürün atıklarının nasıl değerlendirilebileceği bazı araştırmacılar tarafından

tanımlanmıştır [5, 37, 51, 66]. Hasat edilen bitkiden ağır metal iyonlarını ekstrakte edecek yöntem Salt ve ark. [52] tarafından tanımlanmıştır.

Lethomaki [63], bitki biyokütlesinden anaerobik parçalanma sonucu metan gazı elde etmiştir. Anaerobik parçalanma, biyokütlenin oksijensiz ve mikroorganizmaların bulunduğu ortamda, mikroorganizmalar tarafından başka ürün ve yan ürünlere dönüştürülmesidir. Anaerobik işlemler, yıllardır, gerek gelişmiş gerekse gelişmekte olan ülkelerde biyokütleden enerji üretimi amacıyla kullanılmaktadır. Biyokütleden elde edilen enerji gelişmekte olan ülkelerde ısınma ve yaygın enerji kaynağı olarak kullanılırken gelişmiş ülkelerde merkezi biyogaz üretim tesislerinde fermente edilerek metan gazı üretilmektedir [64].

Sas-Nowosielska ve ark. [45], fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesi ile ilgili olarak yaptıkları araştırmada yakma yönteminin en ekonomik yöntem olduğunu ortaya koymuşlardır. Fitoekstraksiyon ürün atıklarının değerlendirilmesinde ön işlem aşaması olarak kompostlama, sıkıştırma ve piroliz proseslerinin uygulanabileceğini belirlemişlerdir. Her bir procesten sonra kirlenmiş materyalin önemli bir miktarının hala biyokütle içinde mevcut olacağını tespit etmişlerdir.

Hetland ve ark. [53], hasat edilen biyokütleden Pb'un geri kazanımı için şelat yapıcı maddeler (EDTA ve N-(2-acetamido)iminodiacetic asit) kullanmışlardır. pH 4.5'de EDTA ile iki ardışık yıkama sonucu Pb'un % 98,5'ini ekstrakte edebilmişlerdir. Bu amaçla kalıntı biyokütleden sıvı ekstraksiyon sonrası Pb konsantrasyonunu 2 000 mg/kg'dan 30 mg/kg'a düşürmüşlerdir. Böylece başlangıçta tehlikeli atık olarak nitelendirilen bitki biyokütlesi, ekstraksiyon sonrası tehlikeli atık olmaktan çıkmıştır.

Hasat edilen bitki materyalinin sıkıştırılması, Salt ve ark. [52] ve Blaylock ve Huang [66] tarafından metalce zengin fitoekstraksiyon ürün atıkları için önerilmektedir. Sıkıştırma prosesinde bir pres ve bir süzüntü suyu toplama sistemi

bulunmaktadır. Kirletilmiş bitki biyokütlesinin sıkıştırılması ile ortaya çıkan süzüntü suyunda ağır metal derişimi yüksek olmaktadır.

Kim ve ark. [67], Zn ve Ni ile kirlenmiş toprakların remediasyonu için elektrokinetik arıtımın, toprağa asit çözeltisi ilave edilerek ön arıtım yöntemiyle laboratuvar koşullarında, uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Geleneksel elektrokinetik arıtımın ve asetat tamponunun eklendiği yöntemin topraktan Ni ve Zn'yi uzaklaştırmada çok etkili olmadığı görülmüştür. Çalışmaya göre topraktan Zn ve Ni'in ekstraksiyonu pH'nın düşmesiyle artmıştır ve en etkili ekstraksiyon nitrik asit ilavesiyle gerçekleşmiştir. Zn ve Ni'in 0.1 M' dan daha az konsantrasyondaki HNO<sub>3</sub> çözeltisiyle ekstrakt edilmediği görülmüştür. Buna göre 4 h'lik işlem süresi sonunda Zn ve Ni' in giderimi sırasıyla % 41 ve % 40 artmıştır. Dahası elektromigrasyon sırasında elektrokinetik remediasyonla Zn ve Ni'in % 96'sı giderilmiştir.

Hanay ve ark. [68], tarafından yapılan bir çalışmada, arıtma çamurundan Cr, Pb ve Zn'nin giderimi için elektrokinetik arıtım prosesi üzerine yıkama çözeltisi olarak kullanılan EDTA'nın etkisi incelenmiştir. Elektrokinetik proses sırasında metal fraksiyonlarına EDTA'nın etkisini değerlendirmek amacıyla çamur örneklerine BCR (Community Bureau of Reference) yöntemine göre ardışık kimyasal ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. 0.1 N EDTA ile yapılan deneyler sonrasında en yüksek ağır metal giderimi sırasıyla Cr için % 34, Pb için % 27 ve Zn için % 20 olarak belirlenmiştir. Elektrokinetik proses tarafından metallerin uzaklaştırılma öncelikleri Cr>Pb>Zn şeklinde bulunmuştur. BCR analiz sonuçlarına göre EDTA eklenmesi metal konsantrasyonunu azaltmıştır.

Pociecha ve Lestan [69], tarafından yapılan bir çalışmada ise Cu ile kirlenmiş bir toprağın arıtımı için 2 aşamalı bir yöntemin uygulanabilirliği araştırılmıştır. İlk aşamada Cu'nun ekstraksiyonu için EDTA kullanılırken ikinci aşamada ekstrakt edilen Cu, ileri elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle giderilmiştir. İleri elektrokimyasal oksidasyon yönteminde, sabit akım yoğunluğunda (40 mA/cm<sup>2</sup>), OH radikallerinin üretimi ve metal-EDTA kompleksinin parçalanması için bor-elmas

karışımı bir anot kullanılmıştır. Çözeltideki serbest Cu iyonları, daha çok katot çevresinde elektroçöktürme yoluyla çözeltiden uzaklaştırılmıştır.

Ginneken ve ark. [70] 2007 Haziran'da Belçika Flanders'ta başlatmış oldukları projelerinde, ağır metalle kirlenmiş toprakların fitoekstraksiyon işlemi ile elde edilen bitki biyokütlesi, anaerobik parçalanma, yakma, gazlaştırma ve biyodizel üretimi ile biyoenerji kaynağı olarak kullanılmıştır.

Chang ve ark. [71] tarafından yapılan bir çalışmada arıtma çamuru ekstraksiyon çözeltisinden Cu ve şelatlayıcıların geri kazanımı için Cu-EDTA ve Cu-DTPA şelatları oluşturulmuştur. Bu oluşan şelatlar farklı pH'larda Fe tozları ile tepkimeye koyularak önce Cu çöktürülmüştür. Daha sonra oluşan Fe(II)-EDTA ve Fe(II)-DTPA ise yüksek pH'da Fe(OH)<sub>3</sub> olarak çöktürülmüştür. Böylece hem Cu hem de Fe geri kazanılmıştır. Cu geri kazanımı % 57-82 arasında değişmektedir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. MATERYAL

Akdeniz Bölgesi serpantin toprakları ile karakterize edilen Mersin-Fındıkpınarı'ndan yaklaşık 2 kg *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisi toplanmıştır (gövde). Laboratuara getirilen bitkilerin yaş kütlesi belirlenerek saf su ile iyice yıkandıktan sonra 70 °C'de 72 h süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş bitkilerin kuru kütlesi belirlendikten sonra bir değirmen vasıtasıyla öğütülmüştür. Yaş kütle (YK) ve kuru kütle (KK) arasındaki farktan bitkinin % nemi hesaplanmıştır. Araştırmada verilen verilerin tümü 70 °C'de kurumuş olan bitki kütlesi üzerinden hesaplanmıştır. Ayrıca sıcaklığın kuru kütle üzerine etkisini belirlemek amacıyla bitkinin 1,9006 g YK, 250 °C, 350 °C ve 450 °C'de kül fırınında 3'lü paralel olarak yakılarak kütle kaybı hesaplanmıştır.

##### 3.1.1. Kullanılan Bitki (*Thlaspi elegans* Boiss.)

'Mersin-Fındıkpınarı'nda Serpantin Kayaçlar Üzerinde Gelişen Topraklarda Yetişen ve Ağır Metal Biriktiren Bitkilerin Seçimi ve Tarımsal Alanlarda Kullanım Potansiyelinin Araştırılması' konulu projede Mersin-Fındıkpınarı'nda yetişen yaklaşık 20 adet *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisinde Ni konsantrasyonunun oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgu dikkate alınarak Mersin-Fındıkpınarı'ndan *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisinin gövdesi alınarak araştırmada materyal olarak kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Araştırmada Kullanılan Cihazlar

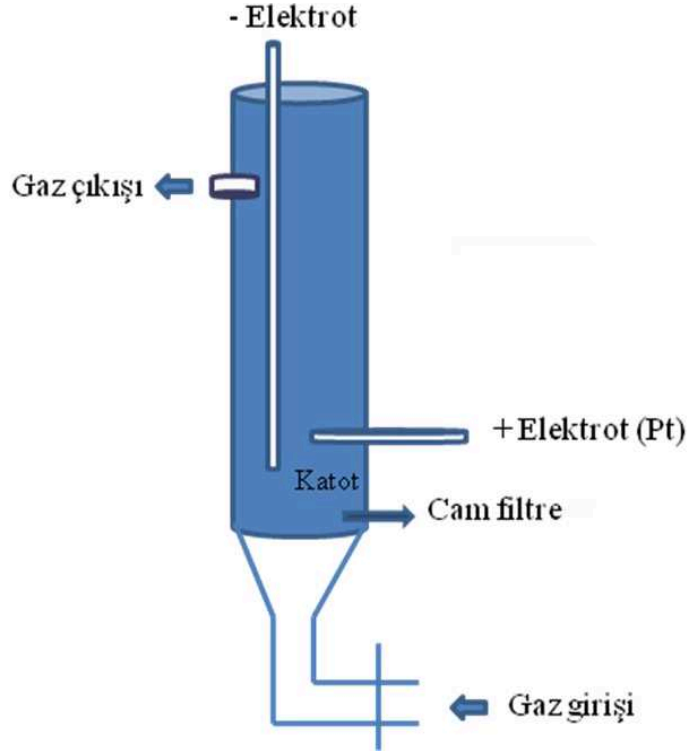
###### 3.1.2.1. Numune yakma ünitesi (Mikrodalga fırın)

Bitki örneklerini suda çözünürleştirmek için Mars Xpress CEM Corporation 3100 marka numune yakma ünitesi kullanılmıştır.



### 3.1.2.2. Sabit yataklı cam reaktör

Elektroliz işlemi laboratuarda sabit yataklı cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işleminin gerçekleştirildiği sabit yataklı cam reaktör Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan sabit yataklı cam reaktör

### 3.1.2.3. Çalışma elektrodu

Metal indikatör elektrot da denen çalışma elektrodları, ortamdaki reaksiyondan etkilenen ve bunu potansiyel olarak gösteren elektrotlardır. Bu çalışmada çalışma elektrodu olarak granüle Cu kullanılmıştır.

### 3.1.2.4. Referans elektrot

Bu çalışmada Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır.

#### 3.1.2.5. Karşıt elektrot

Bu çalışmada yaklaşık 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip Pt levha karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

#### 3.1.2.6. Güç kaynağı cihazı

Sabit akımda elektroliz için NEL PS 2000 DC marka ve model güç kaynağı kullanılmıştır.

#### 3.1.2.7. Multimetre cihazı

Elektroliz sırasında açığa çıkan akım ve direnci ölçmek için ESCORT EDM-2347 marka ve model multimetre cihazı kullanılmıştır.

#### 3.1.2.8. ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi)

Numune yakma ünitesinde (mikrodalga fırın) çözünürleştirilen bitki örneklerinin toplam element konsantrasyonlarını belirlemek için Agilent 7500ce marka ICP-MS kullanılmıştır.

#### 3.1.2.9. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi)

Ultra saf su (kontrol) ve 0.1 M EDTA ile ultrasonik banyoda çözünürleştirilen bitki örneklerinin Ni içeriğinin belirlenmesi için Perkin Elmer AAnalyst 700 Model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır.

### 3. 2. METOT

#### 3.2.1. Bitki Örneklerinin Katı- Sıvı Ekstraksiyonu ve Analizi

##### 3.2.1.1. HNO<sub>3</sub> ile ekstraksiyon

Öğütülen bitki örneği HNO<sub>3</sub> ile mikro dalga fırında çözünürleştirilerek elementlerin (B, Mg, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb)

konsantrasyonu Agilent 7500ce Model ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi)'de derişimleri saptanmıştır. Bu amaçla 0,2 g bitki örneği 13 mL deiyonize su, 2 mL % 35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 5 mL % 65'lik HNO<sub>3</sub> ile 45 dakika mikrodalga fırında çözümlenmiştir. Üçlü paralel yapılan metal analizlerinin doğruluğu, metal derişimi belli standart sertifikalı iki bitki örneğinin (SRM 1573A, SRM 1547) aynı yöntemle analiz edilmesi ile kontrol edilmiştir.

#### 3.2.1.2. Ultrasonik olarak ultra saf su ve 0.1 M EDTA ile ekstraksiyon

Öğütölen bitki örnekleri ultra saf su (kontrol) ve 0.1 M EDTA ile ultrasonik banyoda suda çözümlenilerek Ni içeriği Perkin Elmer AAnalyst 700 Model Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)' da saptanmıştır. Bu amaçla 1 g bitki örneği 30 mL ultra saf su ile 4 h süreyle ve 0.1 M EDTA ile 6 h süreyle ultrasonik banyoda (Bandelin SONOREX(R)) çözümlenilmiştir. Zamana bağlı olarak çözümlenme miktarını belirlemek için saatte 1 mL çözeltili alınarak Ni derişimi AAS'da saptanmıştır. Çözümlenilme işlemini takiben Whatman No 42 mavi bant filtre kağından filtre edilen katı materyal, 70 °C 'de sabit tartıma getirilerek tartılmıştır. Elektroliz işlemini için aynı yöntemle 0.1 M EDTA ile 4 h süreyle 1: 30 katı-sıvı oranında 10 g bitki örneği, ultrasonik banyoda bu şekilde çözümlenilmiştir.

#### 3.2.1.3. Çalkalayıcıda ultra saf su ve 0.1 M EDTA ile ekstraksiyon

Öğütölen bitki örnekleri ultra saf su (kontrol) ve 0.1 M EDTA ile 250 rpm'de çözümlenilerek Ni içeriği AAS' da belirlenmiştir. Bu amaçla 1 g bitki örneği 30 mL ultra saf su ve 0.1 M EDTA ile 4 h süreyle çalkalayıcıda (Bühler KS 15) çözümlenilmiştir. Zamana bağlı olarak çözümlenme miktarını belirlemek için saatte 1 mL çözeltili alınarak Ni derişimi AAS'da saptanmıştır. Çözümlenilme işlemini takiben Whatman No 42 mavi bant filtre kağından filtre edilen katı materyal 70 °C 'de sabit tartıma getirilerek tartılmıştır.

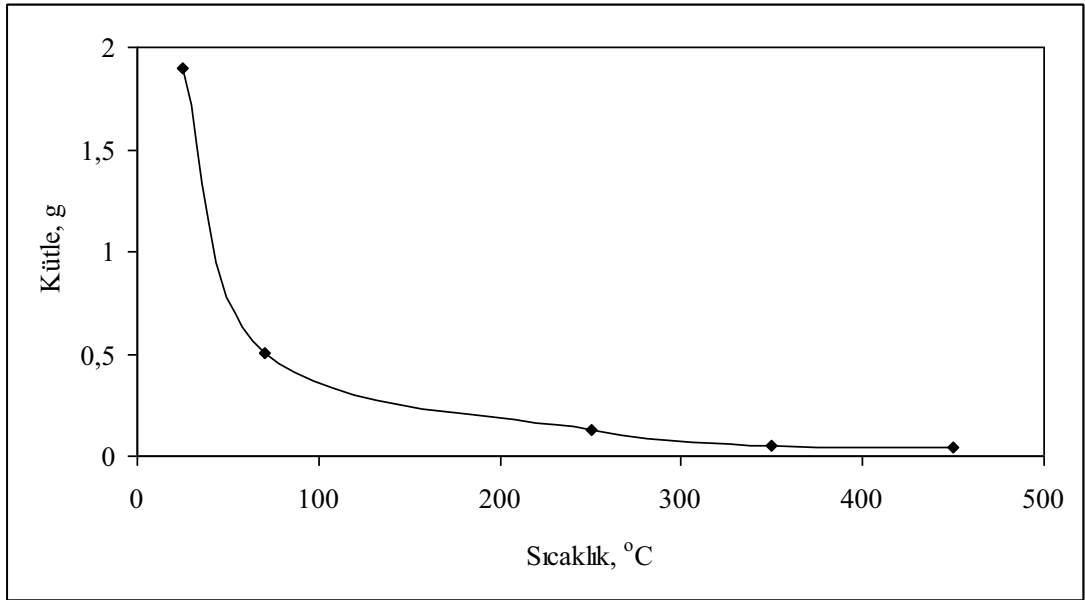
### 3.2.2. Elektrokimyasal İndirgeme Deneyleri

Elektroliz işlemi için 1:100 katı-sıvı oranında 10 g bitki örneği, HNO<sub>3</sub> ile ekstraksiyon işleminde belirlendiği şekilde mikrodalga fırında çözünürleştirilmiştir. HNO<sub>3</sub> ile ekstrakte edilen bitki örneklerinin ekstraksiyon çözeltileri elektroliz edilmiştir. Ni(II) iyonlarının indirgenmesi amacıyla, 10 g bitkinin sıvı ekstraksiyonundan elde edilen çözeltinin 100 mL'si kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz işlemi, laboratuarda sabit yataklı cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Elektroliz işlemi için karşıt elektrot olarak yaklaşık 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip Pt elektrot ve çalışma elektrotu olarak da yüzey alanını artırmak amacıyla granüle Cu kullanılmıştır. Çalışma elektrodu potansiyostatta yapılan ölçüm sonuçlarına göre belirlenmiştir. Potansiyostatta (CH 600A) çözeltilere alınan Ni(II) iyonlarının en iyi indirgenme piki elde edildikten sonra belirlenen potansiyelde (-0,5 V), belirlenen potansiyelin bir birim üstünde (-0,6 V) ve altında (-0,4 V) sabit yataklı cam bir reaktörde Ni(II) iyonları, elektrokimyasal olarak Ni'e indirgenmiştir. Elektrokimyasal indirgenme işlemlerine başlanmadan önce test amaçlı ultrapur su ve 5 M HNO<sub>3</sub> içinde çözünmüş 100 mg/L Ni (titrisol) içeren tanık çözeltide 2 saat süre ile -0,4, -0,5 ve -0,6 V'da olmak üzere üç farklı potansiyelde ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işleminde sabit akımı sağlamak için bir güç kaynağı, güç kaynağından çıkan akım ve direnci ölçmek için bir multimetre cihazı kullanılmıştır. Belirlenen potansiyelerde yapılan elektroliz işlemleri 2 h süreyle ve 3'lü paralel yapılmıştır. Nikel kazanım %'sinin hesabında zamana bağlı olarak reaktörden alınan 1 mL çözeltideki Ni derişiminin AAS ile belirlenmesinden hesaplanmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

### 4.1. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN NEM VE TOPLAM ELEMENT İÇERİĞİ

Bitkinin başlangıçtaki yaş ve 70 °C'deki kütle kaybından nem içeriği % olarak  $[(100-\text{kuru kütle})/\text{yaş kütle}] \times 100$  formülüyle hesaplanmıştır. Bitkinin %73,7 nem içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklığın kuru kütle üzerine etkisini belirlemek amacıyla bitkinin yaş kütlesi kontrol olarak alınmış, 70 °C, 250 °C, 350 °C ve 450 °C'deki kütle kaybı hesaplanmıştır (Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Sıcaklığın kuru kütle üzerine etkisi

Çizelge 4.1. Sıcaklığın *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisinin kuru kütlesi üzerine etkisi

	Kütle, g	Kütle Kaybı, %
Yaş (Kontrol)	1,9016	
70 °C	0,5001	73,7
250 °C	0,1255	93,4
350 °C	0,0474	97,5
450 °C	0,0410	97,8

Bitkinin başta Ni olmak üzere diğer element konsantrasyonlarını ICP-MS’de belirlemek amacıyla, bitki HNO<sub>3</sub> ile mikro dalga fırında çözünürleştirilmiştir. B, Mg, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb olmak üzere toplam 16 farklı element derişimi açısından değerlendirilen analiz bulguları, bitkideki normal ve kritik konsantrasyon açısından Kabata-Pendias’a göre değerlendirilmiştir (Çizelge 4.2) [72]. *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisinin en fazla Ni (12987 mg/kg) elementi içerdiği tespit edilmiştir. Bitkide Ni derişimi 0,02-5,00 mg/kg normal aralıkta iken 10-100 mg/kg kritik derişim aralığındadır. *Thlaspi elegans* Boiss., Türkiye’ye endemik Ni hiperakümülatörü bir bitki olup 8 800-20 800 mg/kg Ni içerdiği rapor edilmiştir [73].

Çizelge 4.2. *Thlaspi elegans* Boiss. bitkisinin başlangıç toplam element derişimi ve bitkideki normal ve kritik derişim aralığı

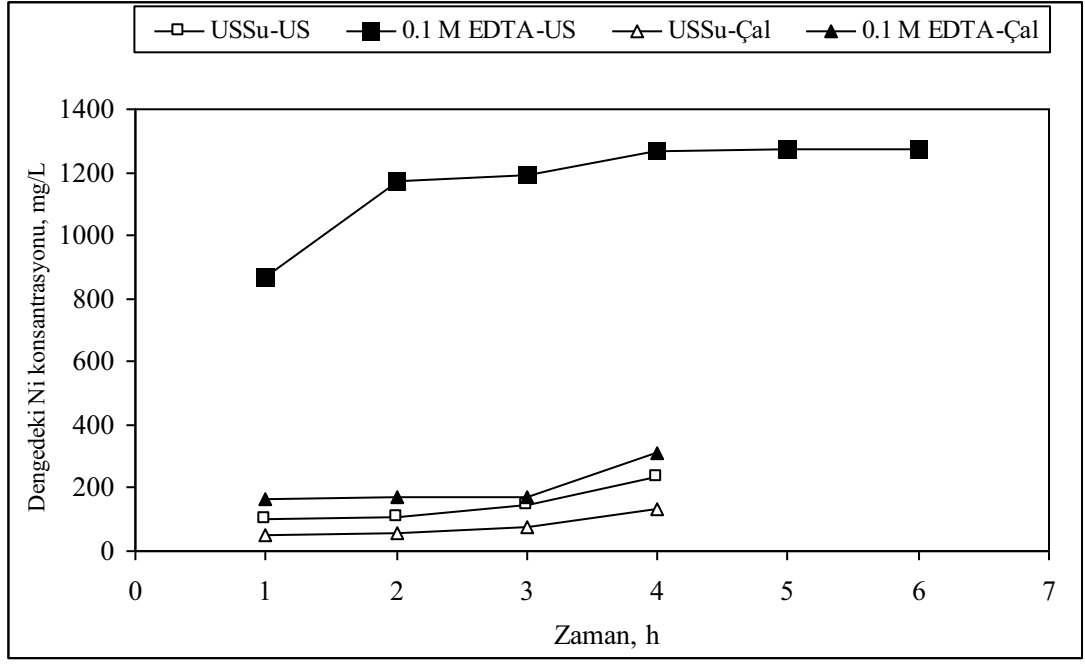
Element	Örnekteki derişim mg/kg KK	Normal derişim aralığı, mg/kg KK	Kritik derişim aralığı, mg/kg KK
B	23,38	2,3-5,0	14-16
Mg	884,50	500-1 300*	-
Ca	1 304,20	23 000-50 000*	-
V	1,97	0,001-1,500	5-10
Cr	3,88	0,03-14,00	5-30
Mn	38,92	20-1 000	300-500
Fe	106,69	2-200	200-500
Co	10,91	0,02-1,00	15-50
Ni	12 987	0,02-5,00	10-100
Cu	2,76	5-20	20-100
Zn	104,07	1-400	100-400
As	0,72	0,02-7,00	5-20
Se	0,55	0,001-2,000	5-30
Mo	0,46	0,03-5,00	10-50
Cd	0,23	0,10-2,40	5-30
Pb	2,55	0,2-20,00	30-300

\*Smith (1988)'e göre; KK: Kuru kütle

## 4.2. KATI-SIVI EKSTRAKSİYONU VE NİKEL ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE ETKİSİ

Bitkiyi suda çözünür forma getirerek mikrodalgada toplam element içeriğini belirlemek amacıyla yapılan analizde bitki kütlesinin tümü  $\text{HNO}_3$  ile suda çözünürleştirilmiştir. Oysa hasat edilen bitkinin yeniden kullanılabilmesi önemli bir avantaj sağlayacaktır. Bitkinin absorpladığı metaller geri kazanıldığında, arta kalan kısım tehlikeli atık olma özelliğinden kurtulup, gübre yada hayvan yemi olarak değerlendirilebilir. Bu amaçla çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen çözücülerin kullanımı ve arta kalan biyokütlenin kullanılabilirliği dikkate alınarak EDTA ile Ni çözünürleştirilmiştir. İlk etapta 0.1 M EDTA ile yapılan deneyler, ultrasonik banyoda ve çalkalayıcıda 4 h süreyle yapılmış ve kontrol olarak ultra saf su kullanılmıştır. Nikel derişiminin çalkalama süresine bağlı olarak dengeye gelip gelmediğini kontrol etmek için saatte bir 1 mL örnek alınmış ve Ni derişimi saptanmıştır. Çözeltilerin başlangıç pH'sı çalkalama süresi boyunca değişmemiştir. Toplam 433 mg/L'ye ulaşılması beklenen Ni derişimi 0.1 M EDTA çözeltisi ile ultrasonik banyoda yaklaşık 4 h sonunda % 97 verimle, 6 h'de ise % 99 verimle suda çözünürleştirilmiştir (Şekil 4.2 ve Çizelge 4.3). Ultrasonik banyonun sıcaklığı 4 h sonunda 50 °C'ye ulaşmıştır. Diğer işlemler için zamana bağlı olarak derişim artmasına rağmen beklenen verim elde edilememiştir (Şekil 4.2). Ni'in % 100'ünün çözüldüğü  $\text{HNO}_3$  ile bitki biyokütlesinin tümü çözeltilmeye geçmiştir. Diğer yöntemlerde ise bitki biyokütlesi arta kalmıştır. Ultra saf suyun gerek çalkalayıcıda gerekse ultrasonik banyoda Ni çözünürlüğüne etkisi en az olmuştur (Çizelge 4.3). Bu nedenle bu çözeltilerden Ni giderimi yapmak için elektroliz deneyleri yapılmamıştır.





USSu: Ultrasaf su, US: Ultrasonik banyo, Çal: Çalkalayıcı

Şekil 4.2. Ultra saf su ve 0.1 M EDTA'nın ultrasonik banyo ve çalkalayıcıda Ni çözünürlüğünün zamanla değişimi

Çizelge 4.3. Farklı ekstraksiyon çözeltilerinin Ni çözünürlüğüne etkisi

Ekstraksiyon Çözeltisi ve Ortamı	pH	Katı-Sıvı Oranı	Dengekteki Ni Derişimi mg/L	Ni Kazanımı %	Zaman (min)	Kalan Katı
USSu-US	5,21	1:30	235	14	240	Var
0.1 M EDTA-US	4,08	1:30	420	97	240	Var
USSu-Çal.	5,25	1:30	133	8	240	Var
0.1 M EDTA-Çal.	4,03	1:30	308	19	240	Var
5 M HNO <sub>3</sub> -MD	0,44	1:100	325	100	45	Yok

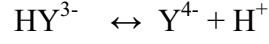
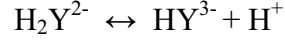
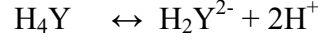
### 4.3. ELEKTROKİMYASAL İNDİRGEME YÖNTEMİYLE NİKEL GİDERİMİ

Son yıllarda kimyasal arıtma yöntemlerinin yerini elektroozmoz, elektroliz, elektrodializ, elektroforez, elektroçöktürme gibi elektrokimyasal ayırma yöntemleri almıştır. Elektrokimyasal indirgeme metal geri kazanımı sağladığı için giderek yaygınlaşan bir yöntemdir. Çözeltiye alınan Ni(II) iyonlarının elektrokimyasal olarak indirgenip Ni'e dönüştürülmesi çevresel açıdan çok önemlidir.

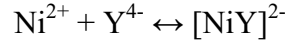
Standart hidrojen elektrod (SHE) potansiyeline göre Ni'in yüzeyler arasındaki reaksiyonu ve yarı hücre potansiyeli ( $E^0$ ) (25 °C) aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.



Bu amaçla ilk etapta Ni'in % 100 çözündüğü  $\text{HNO}_3$  ile ekstrakte edilen bitki örneklerinin ekstraksiyon çözeltileri elektroliz edilmiştir. Elektrokimyasal indirgeme potansiyelini belirlemek için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bitki çözeltisi, 5 M  $\text{HNO}_3$  ve 5 M  $\text{HNO}_3$ +Standart Ni çözeltisinde elde edilen voltamogramdan Ni(II) iyonlarının Cu elektrot üzerinde -0.5 V'da en iyi indirgenme piki verdiği ölçülmüştür (Şekil 5). İki h süreyle 100 mg/L Ni standardı (5 M  $\text{HNO}_3$  içinde) ve bitki çözeltisi ile -0.4 V, -0.5 V ve -0.6 V'da yapılan deney sonunda en fazla Ni gideriminin -0.6 V'da elde edildiği belirlenmiştir (Çizelge 5). İki saat elektroliz sonrası 5 M  $\text{HNO}_3$  içinde hazırlanmış 100 mg/L Ni çözeltisinden Ni giderimi % 83 iken bitki çözeltisinden Ni giderimi % 88 oranında gerçekleşmiştir. Ancak 0.1 M EDTA ile ultrasonik banyoda çözünürleştirilen Ni elektroliz ile indirgenememiştir. Olasılıkla bunun nedeni EDTA'nın Ni ile yaptığı kompleksin oldukça güçlü olmasıdır. Çünkü Ni-EDTA oluşum sabitesi (K) oldukça yüksektir ( $4,2 \times 10^{18}$ ) [74]. EDTA,  $(\text{HOOCCH}_2)_2(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  yapısında, 4 tane iyonlaşabilen protonu bulunan bir bileşiktir ve kısaca  $\text{H}_4\text{Y}$  olarak gösterilir. Aşağıdaki sıralı reaksiyonlarla iyonlaşarak çözeltiye proton veren ve bu suretle çözeltinin pH'sını düşüren EDTA metaller ile çok güçlü kompleks meydana getirmektedir [74].

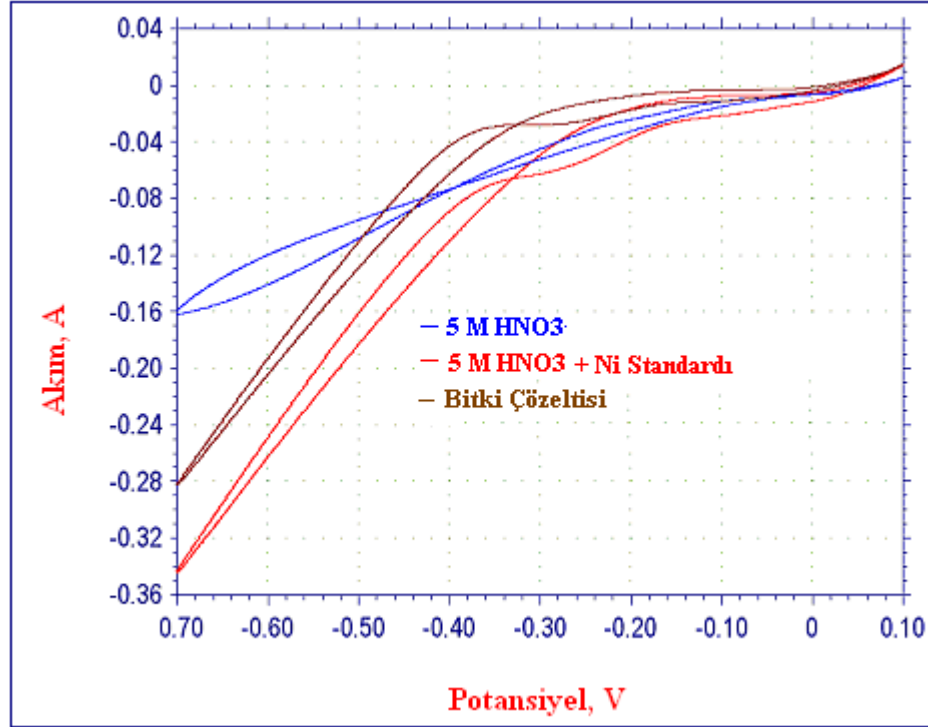


Tamamen deprotone olmuş EDTA ( $Y^{4-}$ ) şeklinde gösterilir. Deprotone olmuş EDTA ( $Y^{4-}$ )  $Ni^{2+}$  ile reaksiyonu aşağıdaki gibidir [77].



$$K_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]}$$

$$K_{NiY} = 4,2 * 10^{18} \text{ dir.}$$



Şekil 4.3. Bitki çözeltisi, 5 M  $HNO_3$  ve 5 M  $HNO_3+Ni$  çözeltisinde Cu elektrot üzerinde Ni indirgenmesinin potansiyostatda karşılaştırılması, (pH 1.87), (Tarama Hızı 0.05 V/s)

Benzer bir araştırma Yeşilkaynak ve ark. [75] tarafından toprak çözeltisinde Pb giderimi için yapılmış ve 4 M  $HNO_3$  ile ekstrakte edilen toprak çözeltisinde maksimum giderim % 99,84 olduğu rapor edilmiştir. Demir [76] tarafından topraktan

Pb 0.05 M EDTA ile 3 ardışık yıkama sonunda % 100 verimle Pb özütlenmiş ve çözeltildeki Pb(II) iyonları 2 h sonunda -2.5 V'da % 78 verimle elektrokimyasal olarak Pb'a indirgendiği rapor edilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı potansiyelerde 2 saatlik elektroliz süresi sonunda çözeltilen uzaklaştırılan Ni giderim %'sinin potansiyelle değişimi

Çözücü	Potansiyel (V)	C <sub>b</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	% Giderim
100 mg/L Ni (5 M HNO <sub>3</sub> içinde)	-0.4	100	47	53
	-0.5	100	32	68
	-0.6	100	17	83
Bitki Çözeltilisi	-0.4	325	61	81
	-0.5	325	56	83
	-0.6	325	39	88

C<sub>b</sub>=başlangıç derişimi; C<sub>e</sub>=elektroliz sonrası ölçülen derişim

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. SONUÇLAR

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle, topraktan metal iyonlarının ayrılması hem teknik hem de ekonomik açıdan dezavantajlara sahiptir. Ancak, bu yöntemlerin aksine fitoekstraksiyon yöntemi oldukça düşük maliyetli ve büyük pazar potansiyeline sahip bir teknolojidir. Ancak fitoekstraksiyon ürün atığının değerlendirilmesi hala çözümlenmemiş bir sorundur. Fitoekstraksiyonla arıtım sonrasında hasat edilen bitkiler yüksek derişimde metal içerdikleri için tehlikeli atık olarak nitelendirilmektedir. Organik yapıda olan bu ikincil atıkların değerlendirilebilmesi ve tehlikeli atık sınıfından çıkartılması için bu araştırma kapsamında Ni hiperakümülatörü olan bir bitkiden (*Thlaspi elegans* Boiss.) Ni'in suda çözünürleştirilmesi ve elektrokimyasal olarak metalik formda çöktürülmesi/geri kazanımı araştırılmıştır. Katı-sıvı ekstraksiyonu ve ardından elektrokimyasal yöntemin uygulanması hem topraktan metal iyonu giderimi hem de metal geri kazanımı yöntemidir.

Yapılan araştırma sonunda, bitkinin % 100 çözüdüğü HNO<sub>3</sub> ile ekstrakte edilen bitkilerin ekstraksiyon çözeltilerinden Ni(II)'in % 88'i Ni'e indirgenmiştir. Bu ardışık yöntem sonrası kalan sulu çözeltilinin, organik madde içermesi açısından sıvı gübre, hayvan yemlerine katkı maddesi ve biyogaz üretimi için kullanılabilirliği araştırılmalıdır.

Bitkinin tümünün çözünürleşmemesi ve bitki biyokütlesinin arta kalması için yapılan ultrasonik sistemde, 0.1 M EDTA ile yapılan katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Ni geri kazanımı yaklaşık % 100 iken elde edilen çözeltideki Ni'in elektrokimyasal olarak çöktürülmesi başarılammıştır. Ancak biyokütle olarak nitelendirilen katı kısmı Ni'den arıtılmış şekilde arta kalmıştır. Gelecekte bu konuyla ilgili ileri araştırmaların sürdürülmesi gerekmektedir.

Nikel iyonlarının elektrokimyasal olarak indirgenip metalik forma dönüştürülmesi çevresel açıdan çok önemlidir. Nikel oldukça pahalı bir metaldir

(7,485 \$/ton) [10]. Nikel için denenen bu yöntem, diğer fitoekstraksiyon amacıyla kullanılan bitkilerden metallerin geri kazanılabilmesi ve geriye kalan çözeltilerin kullanım alanlarının saptanması için öncülük yapacaktır.

## 5.2. ÖNERİLER

Katı-sıvı ekstraksiyonu ve ardından elektrokimyasal yöntemin uygulanması hem topraktan metal iyonu giderimi hem de metal geri kazanımı yöntemidir. Bu ardışık yöntem sonrası kalan sulu ve katı maddeler, organik gübre, hayvan yemi veya biyogaz üretiminde doğrudan kullanılabilirler. Daha önce toprak için denenmiş olan yöntem, bu tez kapsamında bitki için denenmiştir. Bu yöntemle metal içeriği fazla, pek çok materyalden (örneğin, kömür gibi yanan ve külü kalan fosil yakıt ya da yakma yapılan çöplerin külünde, sedimentte) özellikle toksik ve ticari değeri olan metallerin giderimi/geri kazanımı mümkün olacaktır. Aslında kullanılacak yöntem, elektrik enerjisinin kullanımını gerektirdiğinden şu an ki koşullarda pahalı bir yöntemdir. Ancak teknolojik gelişmelere bağlı olarak gelecekte uygun hale gelebilir. Örneğin, güneşli gün sayısı hayli fazla olan Akdeniz ve Ege Bölgesi'nde güneş pillerinin gelecekte çok ucuza kullanımı sayesinde bu yöntemin maliyeti de azalabilecektir. Ayrıca kazanılacak metalin fiyatına bağlı olarak kullanılan yöntem belki de çevreyi temizlerken kendi kendini amorti edebilecektir.

## KAYNAKLAR

- [1] Çepel, N. “Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar”, TEMA Vakfı Yayınları, İstanbul, (1997).
- [2] Heil, D. M., Samani, Z., Hanson, A. T. and Rudd, B. “Remediation of Lead Contaminated Soil by EDTA, I. Batch and Column Studies”, *Water, Air, & Soil Pollution* **113**: 77-95, (1999).
- [3] McGrath, S. P. “Long-term Studies of Metal Transfers Following Applications of Sewage Sludge in Coughtrey”, Martin, P. J. and Unsworth, M. H. (ed), “Pollutant Transport and Fate in Ecosystems”. Special Publication, No 6 of the British Ecological Society, Blackwell Scientific, Oxford, 301-317, (1987).
- [4] Kocaer, F. O. ve Başkaya, H. S., “Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Uygulanan Teknolojiler”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **8 (1)**: 121-130, (2003).
- [5] Salt, D. E., Smith, R. D. and Raskin, I. “Phytoremediation”, *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **49**: 643-668, (1998).
- [6] Mitch, M. L. “Phytoextraction of Toxic Metals”: A Review of Biological Mechanisms, *Journal of Environmental Quality* **31**: 109-120, (2002).
- [7] Glick, B. R. “Phytoremediation”: synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment. *Biotechnol Adv* **21**: 383-93, (2003).
- [8] Pulford, I.D. and Watson, C. “Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees e a review”, *Environ. Int.* **29**: 529 – 540, (2003).
- [9] Glass, D. “Markets for phytoremediation 1999-2000”, Glass Associates, Needham, Mass, <http://www.channel1.com/dglassassoc/index.htm>, (1999).
- [10] Raskin, I., Smith, R.D., Salt, D.E. “Phytoremediation of Metals: Using Plants to Remove Pollutants from the Environment”, *Curr. Opin. Biotechnol.* **8**: 221–226, (1997).

- [11] Krämer, U., Smith, R.D., Wenzel, W.W., Raskin, I. and Salt, D.E. “The role of metal transport and tolerance in nickel hyperaccumulation by *Thlaspi goesingense* Hálácsy”, *Plant Physiology*, **115**: 1641-1650, (1997).
- [12] IARC, Ninth Report on Carcinogens, Cadmium and Cadmium Compounds, Known to be human carcinogen, First Annual Report on carcinogens as Reasonably Anticipated to be Human Carcinogens 1998; 1-8.
- [13] Köleli, N. “Determination of Heavy Metal Concentrations in Open and Protected Cropping Systems”, *Fresenius Environmental Bulletin*, **13**:1521-1524, (2004).
- [14] Köleli, N. ve Halisdemir, B. “Distribution of Chromium, Cadmium, Nickel and Lead in Agricultural Soils Collected from Kazanlı-Mersin”, *Int. J. Environment and Pollution*, **23**: 409-415, (2005).
- [15] Köleli, N. ve Kantar, Ç. “Fosfat Kayası, Fosforik Asit ve Fosforlu Gübrelerdeki Toksik Ağır Metal (Cd, Pb, Ni, As)”, Mersin, (2005).
- [16] Köleli, N., Atağ, G. A., Kuşvuran, K., Kantar, C., Demir, A., Seyhanlı, İ. “Mersin-Fındıkpınarı Topraklarının Ağır Metal İçeriği”, Mersin Sempozyumu, Mersin, (2008).
- [17] Köleli, N. ve Demir, A. “Göksu Deltası Tarım Topraklarında Ağır Metal Spesiasyonu (Türlendirmesi)”, Mersin Sempozyumu, Mersin, (2008).
- [18] Önal, G, “Meram-Çayırbağı (Konya) ve Sarıkavak (Mersin) Manyezit Yataklarının Jeokimyasal İncelemesi”. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 105s. , (2007).
- [19] Sequeira, E.M.D. and Pinto da Silva, A.R.,” The ecology of serpentinitised areas of Northeast Portugal. In: The ecology of areas with serpentinitised rocks” A world review. Roberts BA and Proctor J (eds) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht., 169-197, (1991).
- [20] The Merck Index, 10th ed. Rahway, New Jersey, Merck Co., Inc., 932, (1983).



- [21] Tera, “Toxicological Review of Soluble Nickel Salts. Prepared for: Metal Finishing Association of Southern California”, Inc., US Environmental Protection Agency and Health Canada. Prepared by Toxicology Excellence (1999).
- [22] Anonim, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 49, Chromium, Nickel and Welding. IARC, Lyon, France, pp. 257-446, (1990).
- [23] Özbek H. ve ark, “Toprak Bilimi”, Çeviri: Schachtschabel P., C.U., Ziraat Fak. Genel Yayınları, Adana, 816, (1993).
- [24] NiPERA, 1997. Internal draft document to URS Corporation. Included in URS, (2001).
- [25] Cangul, H., Broday, L., Salnikow, K., Sutherland, J., Peng, W., Zhang, Q., Pltaratsky, V., Yee, H., Zoroddu, M.A., Costa, M., “Molecular Mechanisms of Nickel Carcinogenesis. Toxicology Letters”, **127**: 69-75, (2002).
- [26] Kasprzak, K.S., Sunderman, Jr. F.W., Salnikow, K., “Nikel Carcinogenesis. Mutation Research”, **533**: 67-97 (2003).
- [27] Abumaizer, R.J. and Smith, E.H., “Heavy Metal Contaminants Removal by Soil Washing”, Journal of Hazardous Materials, **70**: 71-86, (1999).
- [28] Altın, A. “Yer Altı Suyu ve Toprak Kirliliği Arıtımında Kullanılan Yöntemler”, I. Ulusal Çevre Kongresi Bildiri Kitabı, 173-182, Sivas, (2004).
- [29] F.I. Khan et al., ”An overview and analysis of site remediation Technologies”, Journal of Environmental Management, **71**: 95–122, (2004).
- [30] Altın, A. ve Değirmenci, M. “Çanakkale Kaolininden Elektrokinetik Arıtım Yöntemi ile Kurşun (II) Giderimi”, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, **19 (2)**: 99-104, (2002).
- [31] Chung, H.I. and Kang, B.H. “Lead Removal from Contaminated Marine Clay by Electrokinetic Soil Decontamination”, Engineering Geology, **53**: 139-150, (1999).

- [32] Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N. "Principles of Electrokinetic Remediation", Environmental Sciences and Technology, **27(13)**: 2938-2947, (1993).
- [33] Puppala, S.K., Alshawabkeh, A.N., Acar, Y.B., Gale, R.J. and Bricka, M. "Enhanced Electrokinetic Remediation of High Sorption Capacity Soil", Journal of Hazardous Materials, **55**: 203-220, (1997).
- [34] Acar Y.B., Harned, J.T., Alshawabkeh, A. and Gale, R.J. "Removal of Cd (II) from Saturated Kaolinite by the Application of Electrical Current", Geotechnique, **44 (2)**: 239-254, (1994).
- [35] Giannis, A. and Gidarakos, E. "Washing Enhanced Electrokinetic Remediation for Removal Cadmium from Real Contaminated Soil", Journal of Hazardous Materials, **123**: 165-175, (2005).
- [36] Thöming, J., Stichnothe, H., Mangold, S. and Calmano, W. "Hydrometallurgical Approaches to Soil Remediation- Process Optimization Applying Heavy Metal Speciation", Land Contamination & Reclamation **8(1)**: (2000)
- [37] Mulligan, C.N., Yong, R.N. and Gibbs, B.F. "Remediation Technologies for Metal Contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation", Engineering Geology, **60**: 193-207. (2001).
- [38] Lasat, M. M., "Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent Agronomic Issues", Journal of Hazardous Substance Research, **2 (5)**: 1 – 25, (2000).
- [39] Vanlı, Ö. ve Yazgan, M., " Ağır Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Fitoremediasyon Tekniği", Erişim: [www.tarimsal.com/fitoremediasyon/fitoremediasyon.htm](http://www.tarimsal.com/fitoremediasyon/fitoremediasyon.htm)
- [40] Henry, J., "An Overview of The Phytoremediation of Lead and Mercury", U.S. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, 51 p, (2000).
- [41] EPA, "Introduction to Phytoremediation", Environmental Protection Agency, <http://www.clu-in.org> , EPA/600/r-99/107, Cincinnati, Ohio, U.S.A,p 72, (2000)

- [42] Sutherson, S. S., “Phytoremediation” “Remediation engineering: design concepts”, (ed.). CRC Press LLC. Boca Raton, (1999).
- [43] Dağhan, H., “Phytoextraction of heavy metal from contaminated soils using genetically modified plants”, PhD thesis, Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften Fakultät der RWTH-Aachen (2004).
- [44] EPA, “Contaminants and Remedial Options at Select Metals – Contaminated Sites”, EPA/540/R-95/512, (1995).
- [45] Sas-Nowosielska, A., Kucharskia, R., Ma\_Kowskib, E., Pogrzebaa, M., Kuperbergc, J.M., Kryn´ ski, K. “Phytoextraction crop disposal-an unsolved problem, Environmental Pollution”, pp. 373–379 (2004).
- [46] Köseoğlu, C. “Atık Çamurun İyileştirilebilmesi için Phytoremediation’ın Kullanım Olanaklarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Adana, 89 s., (2007).
- [47] Pivetz, B. E., “Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at Hazardous Waste Sites” U.S Environmental Protection Agency EPA, 540/S-01/500, 36 p., (2001).
- [48] Garbisu, C., Alkorta, I., “Phytoextraction: a cost-effective plantbased technology for the removal of metals from the environment”, Biores. Technol., pp 229–236, (2001).
- [49] Brookhaven National Laboratory, “Peconic River Remedial Alternatives Phytoextraction”, (2004).
- [50] Blaylock, M.J., Huang, J.W. “Phytoextraction of metals”, In: Raskin, I., Ensley, B.D. (Eds.), Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment, John Wiley and Sons, New York, s.53–70, (2000).
- [51] Kumar, N.P.B.A., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I., “Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils”, Environ. Sci. Technol., pp 1232–1238, (1995).

- [52] Salt, D.E., Blaylock, M., Kumar, N.P.B.A., Dushenkov, V., Ensley, B.D., Chet, I., Raskin, I., “Phytoremediation: a novel strategy for removal of toxic metals from the environment using plants”, *Biotechnology*, pp 468–474, (1995).
- [53] Hetland, M.D., Gallagher, J.R., Daly, D.J., Hassett, D.J., Heebink, L.V., “Processing of plants used to phytoremediate lead-contaminated sites”, In: Leeson, A., Foote, E.A., Banks, M.K., Magar, V.S. (Eds.), “Phytoremediation, Wetlands, and Sediments, The Sixth International in situ and on-site Bioremediation Symposium”, San Diego, California, 4–7 June. Battelle Press, Columbus, Richland, pp 129–136, (2001).
- [54] Blaylock, M.J., Salt, D.E., Dushenkov, S., Zakharova, O., Gussman, C., Kapulnik, Y., Ensley, B.D., Raskin, I., “Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents”, *Environ. Sci. Technol.*, pp 860–865 (1997).
- [55] Dushenkov, S., Kapulnik, Y., Blaylock, M., Sorochinsky, B., Raskin, I., Ensley, B., “Phytoremediation: a novel approach to an old problem”, In: Wise, D.L. (Ed.), *Global Environmental Biotechnology*, Elsevier Science, Amsterdam, pp 563–572 (1997).
- [56] Cunningham, S.D., Berti, W.R., “Phytoextraction and phytostabilization: technical, economic, and regulatory considerations of the soil-lead issue”, In: Terry, N., Banuelos, G. (Eds.), *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Lewis Publisher, CRC Press, USA, pp 359–376 (2000).
- [57] Angın, D., Şensöz, S., Aspir tohumu pres küspesinin pirolizinde sürükleyici gaz akış hızının etkisi ve sıvı ürün karakterizasyonu, *Fırat Üni. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, **18(4)**: 535-542, (2006).
- [58] Seadi, T.A., “Danish Centralized Biogas Plants,- Plant Descriptions”, University of Southern Denmark, Bioenergy Department, (2000).
- [59] Hanse M. T., “Danish Energy solutions, reliable&efficiency”, Center for Biomass Technology, (2000).

- [60] Dizge, N., Canlı, O., Karpuzcu, M., “Biyodizel kullanımının çevre için önemi”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, (2005).
- [61] Robinson, B. H., Chiarucci, A., Brooks, R. R., Petit, D., Kirkman, J. H, Gregg, P. E. H. and Dominicis, V. “The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolinii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel. Journal of Geochemical Exploration”, **59**: 75-86, (1997).
- [62] Reeves, R. D. and Adiguzel, N. “Rare Plants and Nickel Accumulators from Turkish Serpentine Soils, with Special Reference to *Centaurea* Species”, Turk J. Bot. **28**: 147-153, (2004).
- [63] Lethomaki, “Biogas Production from Energy Crops and Crop Residues”, Ph. D. Thesis, University of Jyväskylä, ISBN 951-39-2559-5, Finland, (2006).
- [64] Ardiç, İ. ve Taner, F. “Biyokütleden Biyogaz Üretimi I: Anaerobik Üretimin Temelleri”, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi”, Bildiriler Kitabı, s. 241-245, (2006).
- [65] Dizge, N., Canlı, O ve Karpuzcu, M. “Biyodizel kullanımının Çevre İçin Önemi”, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, Bildiriler Kitabı, s. 246-251, (2006).
- [66] Blaylock, M.J., Huang, J.W. “Phytoextraction of Metals” in Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment, Raskin, I., Ensley, B.D. (Ed.), John Wiley and Sons, New York, p.p. 53–70, (2000).
- [67] Kim, D., Ryu, B., Park, S., Seo, C., Baek, K. “Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil” Journal of Hazardous Materials, **165**: 501-505, (2009).
- [68] Hanay, O., Hasar, H., Kocer, N. “Effect of EDTA as Washing Solution on Removing of Heavy Metals From Sewage Sludge by Electrokinetic”, Journal of Hazardous Materials, *in press* (2009)
- [69] Pociğcha, M., Lestan, D. “EDTA Leaching of Cu Contaminated Soil Using Electrochemical Treatment of the Washing Solution”, Journal of Hazardous Materials **165**: 533-539, (2009).

- [70] Ginneken, V., L., Meers, E., Guisson, R., Ruttens, A., Elst, K., Vangronsveld, J., Diels, L.; Dejonghe, W. “Phytoremediation for Heavy Metal-contaminated Soils Combined with Bioenergy Production. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 4: 227–236, (2007).
- [71] Chang, F., Hakvon K., Bokyoung J. , Kwangheon P. , Hongdoo K., “Novel CO<sub>2</sub>-soluble pyridine derivatives and the extraction of heavy metals into Sc-CO<sub>2</sub> “ *J. of Supercritical Fluids* **45**: 43–50, (2008).
- [72] Kabata-Pendias and H. Pendias, “Trace elements in soils and plants”, CRC Press, Florida, (1992).
- [73] Prasad, M. N. V., “Nickelophilous plants and their significance in phytotechnologies”, *Braz. J. Plant Physiol.* **17 (1)**: 113-128, (2005).
- [74] Sun, B., Zhao F.J., Lombi E. and McGrath S.P., “Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA”, *Environmental Pollution*, **113**: 111-120, (2001).
- [75] Yeşilkaynak, T., Köleli N., ve Gizir A. M., “Toprak Ekstraktındaki Kurşunun Sabit Yataklı Elektrokimyasal Reaktörde Giderilmesi,” *IV. Elektro Kimya Günleri*, 89-92, Adana, (2003).
- [76] Demir, A., “Kurşun ile Kirlenmiş Topraktan Pb(II) İyonlarının Ekstraksiyonu ve Sabit Yataklı Bir Elektrokimyasal Reaktörde Gideriminin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 79s, (2006).
- [77] Gabas, P. “Extraction of Lead From Contaminated Soil Using EDTA”, (1998).

## ÖZGEÇMİŞ

11.03.1983 tarihinde Diyarbakır'da doğdu. İlkokul eğitimini Mersin 100. Yıl İlkokulu'nda, ortaokul eğitimini Dr. İsmail Kamil Tarhan İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini Dumlupınar Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde eğitime başladı. 2005 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra 2006 yılında Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olan Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda eğitime başladı.