

PAPER DETAILS

TITLE: Sistein İçeren Yeni Bir Adsorban Sentezi ve Sulu Ortamdan Pb(II) ve Hg(II) İyonlarının Giderimi

AUTHORS: Sabahattin DENİZ, Güler DARTAN, Yalçın Kaan TÜRKMENOGU

PAGES: 195-200

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/580452>

Sistein İçeren Yeni Bir Adsorban Sentezi ve Sulu Ortamdan Pb(II) ve Hg(II) İyonlarının Giderimi

Synthesis of A New Cysteine Containing Adsorbent and Removal of Pb(II) and Hg(II) Ions From Aqueous Media

Sabahattin DENİZ¹ , Güler DARTAN² , Yalçın Kaan TÜRKMEÑOĞLU² 

¹Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü 34722 Göztepe Kampüsü, İSTANBUL

²Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 34722 Göztepe Kampüsü, İSTANBUL

Öz

Sulu ortamlardaki ağır metal kirliliği canlı hayatı için çok önemli sorunlara neden olabilmektedir. Pek çok organik kirleticilere göre sulu ortamda daha kararlı bir yapıda bulunabilmeleri ve biyolojik ortamlarda birikebilmeleri çevre sağlığı açısından geri dönülemez zararlara neden olabilmektedir. Gelişen ve artan sanayii üretimi atık olarak pek çok ağır metal oluşturmakta ve bunların kontrolsüz deşarjı temiz su kaynaklarının azalmasına neden olmaktadır. Bu sebeple sulu ortamdan ağır metal giderimi tüm canlılar için oldukça önemli bir konudur.

Bu çalışmada 3-aminopropilsilika sistein ile modifiye edilerek yeni bir adsorban sentezlendi ve karakterize edildi. Ardından sentezlenen bu adsorbanın Pb(II) ve Hg(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi incelendi. Maksimum adsorpsiyon için en uygun şartlar (temas süresi, pH) belirlendi. Sentezlenen adsorbanın Pb(II) ve Hg(II) iyonları için pH=6' da 60 dakikada maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla $12,32 \pm 0,2$ ve $100,6 \pm 0,2$ mg g⁻¹ olarak belirlendi.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Sistein, Ağır metal, Kurşun, Cıva

Abstract

The heavy metal pollution in aqueous media can cause very important problems for living life. Compared to many organic pollutants, they can cause irreversible damages in terms of environmental health because they are more stable in aqueous environment and accumulate in biological environments. Developing and rising industrial production generates many heavy metals as waste, and their uncontrolled discharge causes a decrease in the clean water resources. Therefore, removal of heavy metals from aqueous environments is a crucial issue for all living species.

Presently, there is growing interest removing of heavy metal ions by adsorption methods in the use of modified silica gel. Silica gel has great importance as a solid support. In this work silica gel is chosen for the preparation of modified products because of having a lot of advantages such as high surface area, high mechanical endurance and thermal stability.

This study consists of two steps. First is modification of 3-aminopropylsilica with cysteine and characterized and second is determination of adsorption capacity of this adsorbent for Pb (II) and Hg (II) ions and optimum conditions (contact time, pH) for maximum adsorption. For determining of optimum conditions, adsorption experiments have been carried out at the pH range of 3 – 7 and contact time range of 10 – 120 minutes. The maximum adsorption capacity in 60 minutes at pH 6 for Pb (II) and Hg (II) ions were determined such as 12.32 ± 0.2 and 100.6 ± 0.2 mg g⁻¹, respectively. The adsorption studies also have been carried out at optimum conditions in synthetic wastewater and tap water by spiking heavy metal ions. The results showed that foreign ions have not any negative effect on adsorption of Pb(II) but unfortunately, they have on adsorption of Hg(II) ions. Having such satisfactory adsorption results, cysteine modified 3-aminopropylsilica is a potential candidate adsorbent for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous media.

Keywords: Adsorption, Cysteine, Heavy metal, Lead, Mercury

I. GİRİŞ

Canlı yaşamının temel kaynağı şüphesiz ki sudur. Yerküremizin yaklaşık %70' inden fazlasının suyla kaplı olmasına rağmen tatlı su kaynakları oldukça kısıtlıdır. Su kaynaklarının bilinçsiz kullanımı, kullanıma uygun su talebindeki artışlar, yer altı ve yer üstü su kalitesinin bozulması gibi sebepler çok yakın zamanda su kıtlığına neden olabilecek sebeplerden sayılabilir [1].

Dünya nüfusunun hızlı artışı, sanayileşmenin aşırı artması ancak buna paralel olarak çevre bilincinin bu hızda gelişmemesi kullanılabilir su kaynaklarını hızla tüketmektedir. Özellikle sanayileşmenin hızlı artması getirdiği pek çok avantaj yanında ürettiği atıklar nedeniyle çevre ve dolayısıyla canlılar için önemli tehditler oluşturmaktadır.

Çeşitli sanayii kuruluşlarının ürettiği zararlı atıkları genel olarak organik ve anorganik atıklar olarak iki sınıfa ayırabiliriz. Bunlardan organik atıklar anorganik atıklara göre çevre ortamında daha dayanıksız olabilmektedir. Ancak anorganik atıklar özellikle sulu ortamlarda uzun zaman boyunca kalabilmekte ve birikimlere neden olabilmektedirler. Anorganik atıklar dendiğinde ise akla çoğunlukla ağır metaller gelmektedir.

Ağır metaller için çeşitli tanımlar yapılabilmektedir. Bu metallere "ağır metal" denmesinin sebebi fiziksel özellikleri bakımından yoğunluklarının 5 g cm^{-3} ten daha fazla olmalarıdır. Bu şekilde tanımlanabilecek içlerinde demir, bakır, kurşun, çinko, nikel, kobalt, cıva, kromun da olduğu 60' dan fazla ağır metal vardır [2].

Her ne kadar ağır metal dendiğinde pek çoğumuzun aklına sadece zehirli etkileri gelse de aslında ağır metaller biyolojik süreçteki etki derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak iki sınıfa ayrılabilirler. Bunlardan demir, bakır, çinko, nikel ve selenyum bazı biyokimyasal reaksiyonlarda kofaktör olarak rol oynamaları sebebiyle organizma yapısında belirli düzeylerde bulunmaları gerekmektedir. Ancak belirli bir derişimin (1-10 ppm) üstünde olduklarında toksik etki gösterirler. Ancak kurşun, cıva ve kadmiyum gibi ağır metallerin çok düşük derişimleri bile toksik etkiye sahiptir. Ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri psikolojik bozukluklardan başlar deri, sindirim, kardiyovasküler, hormon ve immün sistem problemlerini de içeren pek çok fizyolojik probleme sebep olurlarken ve en nihayetinden pek çok kanser oluşumuna da sebep olmaktadır [3].

Bazı ağır metal tuzları suda iyi çözümleri nedeniyle sulu ortamlara kolaylıkla karışırlar. Bunların pek çoğu da suda renksiz olarak çözündüklerinden ağır metal ile kirlenmiş suların kolaylıkla fark edilmesi imkânsızdır. Çeşitli sanayi kuruluşlarından sulu ortamlara karışan ağır metal iyonları özellikle deniz, akarsu ve göllerin sedimanlarında az

çözünür tuzları halinde çökelti oluştururlar. Böylelikle suda çözünmüş ağır metal azaldığında sedimanlar suya ağır metal iyonlarını salarlar. Bu durum ağır metal kirliliğinin ne kadar tehlikeli olabileceğini göstermektedir. Bu şekilde ağır metal iyonları ile kirlenmiş sularda yaşayan canlılar, bünyelerine ağır metalleri alırlar ve ağır metaller sucul ortamlarda en küçük canlıların bünyesinden besin zinciri ile diğer canlıların bünyesine konsantrasyonu artarak geçer ve pek çok canlıyı tehdit ederler.

Tüm bu olumsuzluklar düşünüldüğünde ağır metal gideriminin önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Sulardan ağır metal giderimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar; sıvı-sıvı ekstraksiyon, iyon değişimi, çöktürme, ters ozmos ve adsorpsiyondur [4-7]. Bunlar arasında adsorpsiyon yöntemi, ağır metallerin veya diğer kirleticilerin sulu ortamdan bir katı yüzeyine tutturularak ortamdan uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılmaktadır [8]. Son yıllarda adsorbanların kapasitesini arttırmak ve ortamda başka iyonlar da varken seçim metal iyonlarını uzaklaştırmak için seçimli adsorpsiyon çok önemli bir konu haline gelmiştir [9,10].

Bu çalışmada; silika esaslı mikro partiküllerin sistein ile modifiye edilerek yeni bir adsorban sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen bu adsorbanın farklı miktarlarda Pb(II) ve Hg(II) iyonu içeren numunelerdeki Pb(II) ve Hg(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyonu için optimum ortam şartları belirlenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Deneylerde; 3-Aminopropil silika jel ($40-63 \mu\text{m}$, $\sim 1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ NH}_2$ içerir) sistein ve sodyum asetat trihidrat Sigma-Aldrich marka, glutaraldehit (%25 sulu çözeltisi), etanol, kurşun (II) nitrat, cıva (II) nitrat monohidrat Merck, 1000 mg L^{-1} lik Pb (II) ve Hg (II) standart çözeltiler Merck marka kullanılmıştır. Deneylerde $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ direnç sahip saf su kullanılmış ve Millipore Milli Q-water purification system ultra saf su cihazından elde edilmiştir.

FT-IR ölçümleri Perkin-Elmer marka ATR-FTIR cihazı ile yapılmıştır. Kurşun ve cıva analizleri için Analitik Jena marka ZEEnit 700P model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Tartım işlemlerinde Precisa XB 220 A model $0,001 \text{ g}$ hassasiyete sahip analitik terazi, düşük hacimlerdeki çözeltilerin ve çözücülerin aktarımı için Eppendorf Research Plus marka $100-100 \mu\text{L}$ ve $100-1000 \mu\text{L}$ otomatik pipetler, pH ölçümleri yapmak için Mettler Toledo pH metre ve çözeltilerin karıştırılmasında Heidolph marka MR 3001 K model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Santrifüj işlemlerinde ise Hettich marka EBA 21 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

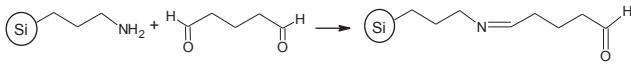
2.2. Yöntem

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır.

- İlk aşamada Pb(II) ve Hg(II) iyonları için spesifik olacağı düşünülen silika esaslı modifiye adsorban sentezlendi ve yapısı aydınlatıldı.
- İkinci aşamada ise sentezlenen adsorbanın farklı konsantrasyonlarda Pb(II) ve Hg(II) iyonları içeren sulu çözeltilerle muamele edilerek adsorpsiyon kapasitesi tespit edildi ve maksimum adsorpsiyon yapacağı optimum şartlar belirlendi.

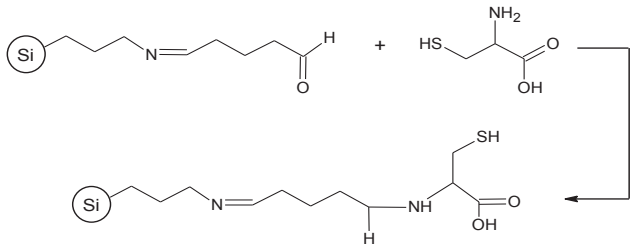
2.2.1. Adsorbanın sentezi

2 gram 3-Aminopropil Silika, 60 mL glutaraldehit çözeltisine azar azar ve yavaşça ilave edildi. Maddeler 750 rpm karıştırma hızında 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında oluşan kahverengimsi katı madde saf su ve etanol ile yıkandı ve 4500 rpm' de 5 dakika santrifüj edilerek ayrıldı. Bu yıkama işlemi 5 defa yapıldı. Bu aşamadaki reaksiyon Şekil 1. deki gibidir.



Şekil 1. 3-Aminopropil Silika ile Glutardialdehitin Reaksiyonu

0,5 gram L-sisteinin bir miktar saf suda çözülmesiyle ele geçen çözelti, Şekil 1.' deki reaksiyona göre elde edilen madde ile karıştırıldı ve oda sıcaklığında 750 rpm' de bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon bittikten sonra elde edilen adsorban madde saf su ve etanol ile yıkanarak 4500 rpm' de 5 dakika santrifüj edildi. Ardından dekante edilerek katı madde ayrıldı. Ele geçen katı adsorban vakum etüvünde 40 °C' de 3 saat kurutuldu. Bu aşamadaki reaksiyon Şekil 2. deki gibidir.



Şekil 2. 3-Aminopropilsilika ve Glutaraldehitin Reaksiyon Ürünü ile L-Sisteinin Reaksiyonu

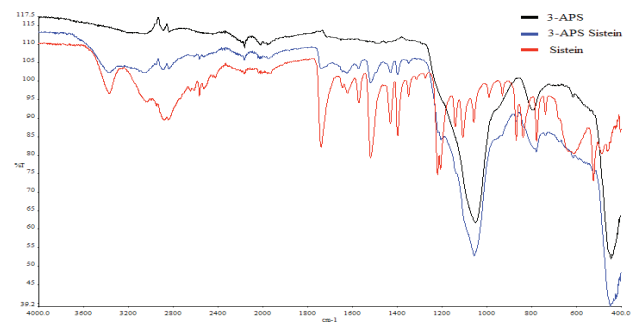
2.2.1. Adsorpsiyon çalışmaları

Sentezlenen adsorbanın Pb(II) ve Hg(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için 0,1 g adsorban farklı konsantrasyonlarda metal çözeltileri ile, pH 3–7 aralığındaki tampon çözeltilerde ve 10 – 120 dakika temas sürelerinde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Her bir çalışmada adsorban ve çözelti 4500 rpm 5 dakika santrifüjlenerek ayrıldı. Santrifüj sonrası ele geçen çözelti PTFE filtre ile süzülükten sonra çözelti Alevli Atomik Adsorpsiyon (AAAS) ile analiz edildi. Tüm analizler üçer defa tekrar edildi ve sonuçların ortalaması %95 güven aralığında verildi. Çalışmamızdaki ölçümlerin belirsizlik bütçesi; AAS cihazı, pH metre, analitik terazi, kantitatif cam ölçü kapları (pipet, balonjoje) ve manyetik karıştırıcıdan gelen belirsizliklerin toplamından oluşmaktadır.

III. BULGULAR

3.1. Karakterizasyon

3-aminopropil silikanın sistein ile modifiye edilmesiyle elde edilen adsorban ve başlangıç maddelerinin ATR-FTIR spektrumları Şekil 3. de gösterilmiştir. Sentezlenen adsorbana ait spektrumda 3363 cm⁻¹ de –OH gerilmesine ait pik, 3048 cm⁻¹ de –CH₂ gerilme ait pik, 2550 cm⁻¹ de –SH gerilmesine ait pik, 1742 cm⁻¹ de sistein molekülünün karboksil karboniline ait gerilme pik, 1571 cm⁻¹ de C=N gerilmesine ait pik, 1517 cm⁻¹ de C=N titreşimine ait pik, 1623 cm⁻¹ de –CS gerilmesine ait pik, 1207 cm⁻¹ ve 1057 cm⁻¹ de –CO gerilmesine ait pik ve 777 cm⁻¹ de, =CH gerilmesine ait pikler gözlenmiştir [11,12].

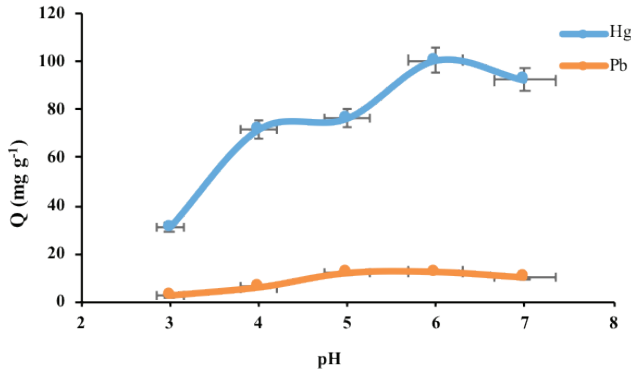


Şekil 3. Adsorban ve Başlangıç Maddelerinin FTIR spektrumu

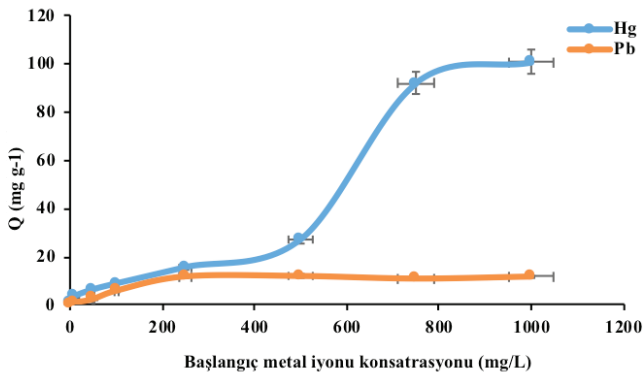
3.2. pH Etkisi

Pb(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ortam pH' ının etkisini incelemek amacıyla pH; 3, 4, 5, 6 ve 7 değerlerinde 100 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan

çözeltilerden 20' şer mL alındı. Bu çözeltilerin üzerine 0,1 gram sentezlenen adsorban madde ilave edildi. Adsorpsiyonun hangi pH değerinde daha etkili olduğunun incelenmesi amacıyla elde edilen karışım 90 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonuçlar Şekil 4.' te gösterilmiştir. Buna göre sistein modifiyeli silika adsorbanı Pb(II) ve Hg(II) iyonları için pH=6' da maksimum adsorpsiyon gözlemlendi.



Şekil 4. Pb(II) ve Hg(II) Adsorpsiyonuna pH' ın Etkisi

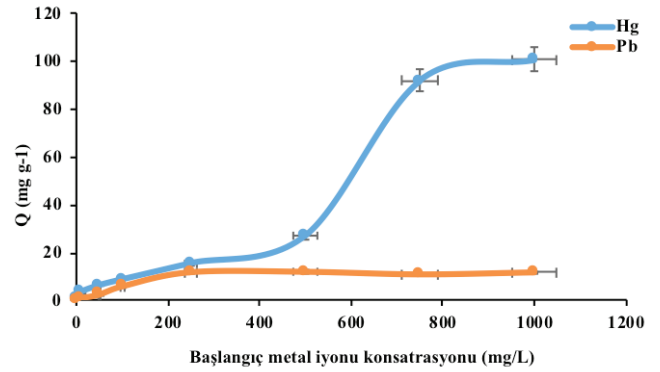


Şekil 5. Pb(II) ve Hg(II) Adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

3.4. Temas Süresi

Adsorbanla çözeltinin temas süresinin adsorpsiyona etkisi incelemek amacıyla; pH=6' da, Pb(II) için

250 ppm ve Hg(II) için 750 ppm' lik çözeltilerle 10 – 120 dakika aralığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak her bir durum için analizler yapıldı. Sonuçlar Şekil 6.' da gösterildi. Elde edilen sonuçlara göre her iki iyon için de 60 dakikada maksimum adsorpsiyona ulaşıldığı ve adsorpsiyon değerlerinin bu süreden sonra sabit kaldığı gözlemlendi.



Şekil 6. Pb(II) ve Hg(II) Adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

3.5. Yabancı İyonların Etkisi

Sulu ortamda bulunabilecek başka iyonların adsorpsiyona etkisini incelemek için hazırlanan sentetik atık suyuna [13] ve musluk suyuna Pb(II) ve Hg(II) iyonlarından son konsantrasyonları 100 ppm olacak şekilde ilave edildi ve pH=6' da 60 dakika süre ile adsorbanla karıştırıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 1.' de gösterilmiştir.

IV. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 3-aminopropil silika, sistein ile modifiye edilerek yeni bir adsorban sentezlendi. Sentezlenen bu adsorbanın yapısı FTIR ile karakterize edildi. Adsorbanın, Pb(II) ve Hg(II) iyonları için maksimumu adsorpsiyon için gerekli optimum şartlar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.' de gösterilmiştir.

Tablo 1. Pb(II) ve Hg(II) iyonlarının farklı ortamlardaki adsorpsiyonu

Metal iyonu	Saf Su		Sentetik Atık Su		Muskuk Suyu	
	mg g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mg g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mg g ⁻¹	mmol g ⁻¹
Pb(II)	12,32± 0,2	0,059± 0,001	14,2± 0,1	0,069± 0,003	10,75± 0,04	0,052± 0,006
Hg(II)	100,60± 0,2	0,502± 0,002	29,34± 0,07	0,146± 0,002	53,8± 0,1	0,268± 0,002

Tablo 2. Pb(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum şartlar

Metal İyonu	pH	Başlangıç Konsantrasyonu (mg. L ⁻¹)	Temas Süresi (dakika)	Adsorpsiyon Miktarı (mg.g ⁻¹)
Pb(II)	6	250	60	12,32 ± 0,2
Hg(II)	6	750	60	100,6 ± 0,2

Elde edilen sonuçlara göre; sentezlenen adsorbanın Pb(II) ve Hg(II) iyonları için pH=6' da 60 dakikada maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 12,32 ± 0,2 ve 100,6 ± 0,2 mg g⁻¹ olarak belirlendi.

Sentezlenen adsorban maddenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi başka adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile kıyaslanmış ve sonuçlar Tablo 3.' te verilmiştir. Yapılan bu çalışma farklı çalışmalar ile kıyaslandığında adsorpsiyon kapasitesinin diğer çalışmalara göre nispeten yüksek olduğu görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlendirildiğinde bu çalışmada sentezlenen adsorbanın benzerlerine göre daha avantajlı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3. Sentezlenen Adsorbanın Benzer Diğer Adsorbanlarla Karşılaştırılması

Sistem	Çalışılan Metal	pH	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg. g ⁻¹)	Referans
1,3,4-trithiane	Pb(II), Hg(II)	5	9,50 – 35,5	14
Choline modifiye silika jel	Pb(II), Hg(II)	7	11,7 – 60,1	15
B1 vitamini modifiyeli 3-aminopropil silika jel	Pb(II), Hg(II)	5	9,54 – 39,4	16
P(VIM/AAc/HEMA) hidrojel	Pb(II)	4,5	30,38	17
Sistein ile modifiye edilmiş 3-aminopropil silika jel	Pb(II), Hg(II)	6	12,32 – 100,6	Bu Çalışma

TEŞEKKÜR

Bu çalışma FEN-C-YLP-110915-0447 numaralı proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAPKO) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Gültekin, S., Sesal, C., Kayhan, F.E. (2016). İstanbul ili Anadolu yakası doğal kaynak sularının kimyasal analizlerinin

değerlendirilmesi. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 28(4), 132-140.

- [2] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. (2003). Metallerin çevresel etkileri-I, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, 136, 47-53.
- [3] Özbolat, G., Tuli. A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521.
- [4] Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), (2011) 361-377.
- [5] Choi, J. W., Chung, S.G., Hong, S.W., Kim, D.J., Lee, S.H. (2012). Development of an environmentally friendly adsorbent for the removal of toxic heavy metals from aqueous solution. *Water Air Soil Pollut.*, 223(4), 1837-1846.
- [6] Bulut, Y., Tez, Z. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 19(2), 160-166.
- [7] Aydın, H., Bulut, Y., Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 37-45.
- [8] Sağ, Y., Yalçuk, A., Kutsal, T. (2000). Mono and multi component biosorption of heavy metal ions on *Rhizopusarrhizus* in a CFST. *Process Biochemistry*, 35(8), 787-799.
- [9] Goswami, A., Singh, A. K. (2002). Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination, *Analytica Chimica Acta*, 454(2), 229-240.
- [10] Çubuk, S., Fırlak, M., Kök Yetimoğlu, E., Kahraman, M. V. (2014). Moleküler olarak baskılanmış çapraz bağlanan hidrojeller ile sulu çözeltideki altın iyonlarının adsorpsiyonu. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 26(3), 115-120.
- [11] Radi, S., Tighadouini, S., Bacquet, M., Degoutin, S., Cazier, F., Zaghrioui, M., Mabkhot, Y.N. (2014). Organically modified silica with pyrazole-3-carbaldehyde as a new sorbent for solid-liquid extraction of heavy metals. *Molecules*, 19(1), 247-262.
- [12] Leopold, N., Cîntă-Pînzaru, S., Baia, M., Antonescu, E., Cozar, O., Kiefer, W., Popp, J. (2005). Raman and surface-enhanced Raman study of thiamine at different pH values. *Vibrational Spectroscopy*, 39(2), 169-176.
- [13] Kara A., Uzun L., Beşirli N., Denizli A. (2004). Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Material*, 106(2-3), 93-99.
- [14] Ercan, Ö., Aydın, A. (2013). Removal of mercury, antimony, cadmium and lead from aqueous solution using 1,3,5-trithiane as an adsorbent. *J. Braz. Chem. Soc.*, 24(5), 865-872.
- [15] Abdel-Fattah T., Mahmoud M.E. (2011). Heavy metal ions extraction from aqueous media using nanoporous silica. *Chemical Engineering Journal*, 175: 117-123, (2011).

- [16] Deniz, S., Tasci, N., Yetimoglu, E. K., Kahraman, M. V. (2017). A new thiamine functionalized silica microparticules as a sorbent for removal of lead, mercury and cadmium ions in aqueous media. *J. Serb. Chem. Soc.*, 82(2), 215–226.
- [17] Fırlak, M., Yetimoğlu, E. K., Kahraman, M. V., Apohan, N. K., Deniz, S. (2010). Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using sulphur and oxygen donor ligand bearing hydrogels. *Separation Science and Technology*, 45(1), 116-128.