



## Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler

Ebru DEMİR<sup>1\*</sup>

Hüseyin YALÇIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara

<sup>2</sup>Cumhuriyet Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Sivas

\*Sorumlu Yazar:

E-posta: demirebru78@gmail.com

Geliş Tarihi: 30 Ağustos 2014

Kabul Tarihi: 12 Ekim 2014

### Özet

Maddelerdeki adsorpsiyon olayı yaklaşık 240 yıl önce keşfedilmiş olmasına karşın, son yüzyılda adsorbentlerin türleri ve endüstride kullanım alanları artmış ve insanlığın yaşamında kolaylık ve kalite sağlayarak önemli bir yer edinmiştir. Doğal, yapay, organik, inorganik, canlı ve cansız maddelerden oluşan adsorbentler; farklı ölçütlere göre sınıflandırılabilir ve adlandırılabilir. Ham ve/veya bir ön işlemden geçirilmiş maddelerden elde edilen adsorbentlerin kullanım alanları da tür ve kökenlerine göre günden güne değişmektedir. Bilimsel ve teknolojik çalışmalarla yeni adsorbentler üretilmekte ve buna bağlı yeni işkolları yaratılmaktadır. Gelişmekte olan bir ülke olarak Türkiye; son otuz yılda önemli bilimsel ve teknolojik gelişmeler göstermesine, ayrıca doğal ve yapay adsorbentlerin hammaddeleri bakımından dünyanın zengin ülkeleri arasında yer almasına karşın, bu malzemeler henüz istenilen/beklenen düzeyde işlenmiş ürünlere dönüştürülmemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İyon Değiştiriciler, Moleküler Elek, Zeolit, Kil, Kömür, Perlit

## Adsorbents: Classification, Properties, Use and Projections

### Abstract

The types and application areas in industry of adsorbents have increased that have an important place by ensuring convenience and quality in human life despite the adsorption event in the substances is discovered about 240 years ago. Adsorbents consist of natural, artificial, organic, inorganic, living and non-living matters that can be classified and called according to different criteria. The use areas of adsorbents obtained from raw and/or pre-treated materials vary from day to day on the basis of the type and origins. The new adsorbents are produced by scientific and technological studies and so the new sectors are created. These materials are yet not converted to the processed products at the desired/expected levels, although Turkey as a developing country shows significant scientific and technological developments in the last thirty years and it is also among the world's richest countries in terms of the raw materials of natural and synthetic adsorbents.

**Key Words:** Ion exchangers, Molecular Sieve, Zeolite, Clay, Coal, Perlite

## GİRİŞ

Genel olarak maddenin bir ortamda tutulmasına "sorpsiyon" denir. Gaz, buhar, çözülmüş maddelerin ve sıvı moleküllerinin bir katı yüzeyine tutunması/toplanması olayına veya derişim (konsantrasyon) değişimine "adsorpsiyon", yüzeyde tutunan maddeye "adsorban/adsorplanan/soğurulan", maddeyi tutan yüzeye "adsorbent/adsorplayıcı/soğuran", tutunan tanecik veya moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise "desorpsiyon" adı verilir. Adsorpsiyon yüzeysel, buna karşın "absorpsiyon" ise hacimsel tutunmayı temsil etmektedir. Sıvı-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzeylerindeki derişimin artışı ve azalışı halinde gerçekleşen adsorpsiyona sırasıyla pozitif adsorpsiyon ve negatif adsorpsiyon adı verilir. Sıvıların yüzeydeki mikroskobik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kilcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında İsveç'li C.W.Scheele tarafından gazlarda, 1785 yılında da Rus bilim adamı J.T.Lowitz tarafından sıvılarda gözlenmiştir.

Adsorbentler; zehirsiz, çevre için zararsız, ucuz, kolay elde edilebilir ve geri kazanılabilir, fonksiyonel gruplar içeren, suda çözünmeyen, geniş yüzey alanına sahip ve bilimsel olarak kabul görmüş olmalıdır. "Doğal adsorbentler" ve "yapay/sentetik adsorbentler" olmak üzere iki tür adsorbent bulunmaktadır.

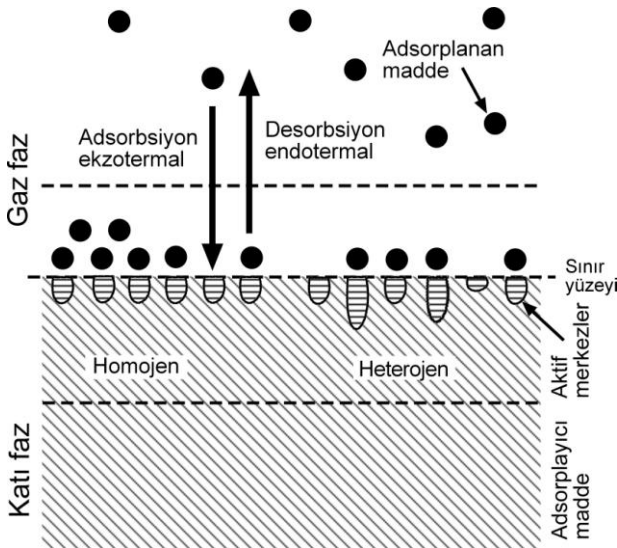
Doğal adsorbentler kökenlerine göre "inorganik adsorbentler" ve "organik adsorbentler" olmak üzere ikiye ayrılabilir. İnorganik adsorbentler doğadaki bolluk ve/veya kullanım sırasına göre zeolit, kil ve perlit ile temsil edilirler. Organik adsorbentler; canlılık ilkesine göre "canlı organik adsorbentler" ve "cansız organik adsorbentler" olarak sınıflandırılabilir. Canlı organik adsorbentleri mikroorganizmalar; cansız organik adsorbentleri ise kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdek posaları (Hindistan cevizi, ceviz, fındık, fıstık, yer fıstığı, kayısı, kök ve saplar), tahıl (buğday, pirinç), çay ve kahve posaları, tarımsal kabuk atıkları (meyve

ve sebzeler: portakal, limon, muz, karpuz, kavun, cassava, mango), yün, pamuk, çeşitli sanayi/endüstriyel (uçucu kül, çelik-yüksek sıcaklık fırın cürufu, alüminyum/kırmızı çamur, gübre, deri, kağıt) ve evsel atıklar oluşturmaktadır. Doğal adsorbentler; doğadan kolayca elde edilebilmeleri, ön işlem gerektirmeden üretilibilmeleri, maliyetlerinin düşüklüğü ve atıklarının azlığı ile çevre dostu olmaları bakımından yapay adsorbentlere göre daha yararlı ürünlerdir. Tek olumsuzluğu ise her malzemeye uygulanamayışıdır.

Yapay adsorbentler; fabrikalarda üretilmeleri zor, maliyetleri yüksek, zehirli olabilen ve çevre sağlığını olumsuz etkileyebilen maddelerdir. Tek olumlu yanı ise istenilen özellikte tasarlanabilmeleridir. Son yıllarda ucuz ve çevre ile uyumlu pek çok yapay adsorbent de üretilmektedir [1, 2]. Yapay adsorbentlerin en önemli ürünlerini aktif karbon ve oksit adsorbentler (SiO<sub>2</sub>-kuvars tipi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-korund tipi, M<sup>2+</sup>Fe<sub>1-2</sub>O<sub>4</sub>-spinel tipi, MgO-periklaz tipi, MnO<sub>2</sub>-piroluzit tipi, CaTiO<sub>3</sub>-perovskit tipi) oluşturmaktadır. "Ticari adsorbentler" olarak da adlandırılan yapay adsorbentler kullanım alanları bakımından "tarımsal adsorbentler" ve "endüstriyel adsorbentler" olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip mikroorganizmalar ise özelden "biyosorbentler" olarak tanımlanabilir.

Son yıllarda organik ve inorganik, doğal ve yapay adsorbentlerin birlikte sentezlenmesiyle/kullanılmasıyla polimerik "hibrid adsorbentler" elde edilmiş ve adsorpsiyon malzemeleri geliştirilmiştir [3, 4, 5, 6].

Adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorplayıcı kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Adsorplayıcının yüzeyi aktif merkez olarak adlandırılır ve burada yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmadığından, yabancı moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorplayıcı üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde adsorplayıcı tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu süresince devam eder. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.

Adsorplanan maddenin adsorplayıcı tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği bilinmektedir: (a) Adsorplananın yığın fazdan adsorplayıcının dış yüzeyine taşınımı, (b) Adsorbentın dış yüzeyinden, adsorbentın

gözeneklerine adsorplananın difüzyonu, (c) Adsorplananın adsorplayıcının yüzeyinde adsorpsiyonu. Adsorplayan katı yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tür adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmektedir:

(i) Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem bütünüyle tersinirdir. Adsorplanan olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Adsorpsiyon sonucunda yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den daha düşüktür. Bu adsorpsiyon türünde aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyon sıcaklık ile azalır.

(ii) Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon türünde daha kuvvetli kimyasal bağlar bulunur, tepkime tersinmez ve tek tabakalıdır. Adsorban molekülleri yüzeye üzerinde hareket etmezler. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür. Adsorpsiyon ısı 40 kcal/mol'den daha büyüktür. Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir ve sıcaklıkla artar.

(iii) İyonik (Elektrostatik) Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise tercihli olarak daha küçük olan yüzeye tutunur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya art arda görülür. Adsorpsiyon işlemi, adsorplayıcının yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, nem, kalsinasyon (adsorbentın sıcaklığı), pH, iyon etkisi, modifikasyon, çalkalama hızı ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Bu etkenlere bağlı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya "adsorpsiyon izotermi" adı verilir.

Büyük ölçüde derleme olan bu çalışmada geniş anlamda iyon değiştiricileri de kapsayacak biçimde adsorbentlerin tanımlanması, sınıflandırılması, fiziksel-kimyasal özellikleri, kullanım alanları ve geleceğe dönük öngörüler sunulmaktadır.

### Doğal İnorganik Adsorbentler

Doğadaki bolluk, kullanım ve ticari değerine göre özellikle höylendit/klinoptilolit, şabazit ve mordenit tipi zeolitler, smektit ve sepiyolit türü kil mineralleri ile perlit tipi volkanik camlar ile temsil edilirler.

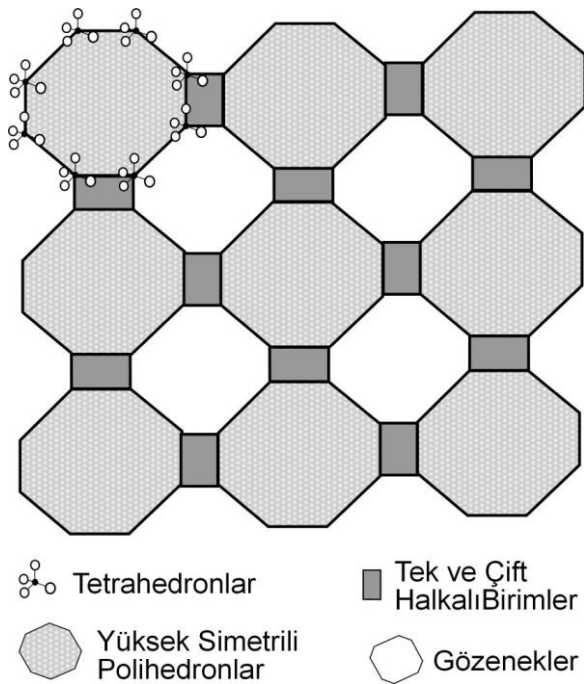
### Zeolit Mineralleri

Yirmi birinci yüzyılın endüstriyel hammaddesi olarak da anılan zeolitlerin hikayesi, 1756 yılında İsveçli mineralog F.A.F.Cronstedt'in bir bakır madeninde yeni bir mineral buluşu ile başlamıştır. Araştırmacı, bu yeni minerale, ısıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılması nedeniyle, eski Yunanca'da "kaynayan taş" anlamına gelen "zeolit" adını vermiştir. Böylece mineraloji kitaplarına giren zeolitlere, iki asır boyunca yalnız volkanik kayaların gözenek ve boşluklarında bulunan aksesuar mineraller gözü ile bakılmış ve bu arada yaklaşık 40 kadar zeolit mineralinin varlığı ortaya konulmuştur.

Zeolit; alkali ve toprak alkali elementleri içeren sulu alümino-tektosilikat minerali olup yapısal formülü (Na, K)<sub>x</sub>(Ca, Mg, Sr, Ba)<sub>y</sub>[Al<sub>x+2y</sub>Si<sub>n-(x+2y)</sub>O<sub>2n</sub>].mH<sub>2</sub>O ve oksit formülü ise M<sub>2/n</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2-10SiO<sub>2</sub>.2-7H<sub>2</sub>O (M=Alkali ve

toprak alkaliler,  $n$ =Değerlik) ile ifade edilmektedir (Şekil 2). Kristalografik-fiziksel-kimyasal özellikleri aşağıdaki gibidir: Gözenekli kafes-kanal yapısı (kanallar 2.6-7.0 Å), boşluk hacimleri % 18-47, kation değiştirme kapasitesi (2.29-5.26 meq/g), moleküler elek, dehidratasyon-rehidratasyon-dehidroksilasyon, ısıtıldıklarında su moleküllerini düzenli bir şekilde kaybetme, su buharına tutulduklarında su moleküllerini tekrar kazanma, 500 °C'nin üzerinde hidroksil gruplarını kaybetme, düşük yoğunluk (1.91-2.30 g/cm<sup>3</sup>), yüksek silisik bileşim (% 54.59-61.25 SiO<sub>2</sub>), düşük ışığı kırma indisi ve çift-kırma ( $n=1.46-1.54$ ,  $\Delta=0-0.015$ ), küçük tane boyutu (0-0.7 mm), kristal sistemi (monoklinik, ortorombik, hegzagonal, kübik, triklinik).

Yüzyılımızın başında zeolitlerin, ilginç kristal yapı ve kimyalarından kaynaklanan bazı özellikleri ile dikkati çekmeye başladıkları ve kimyacıların bunları "adsorban" ve "iyon değiştirici" olarak kullanmak istedikleri görülür. 1920-1935 yılları arasında yapılan ilk çalışmalarla, susuz zeolitlerin, kanal çaplarından daha küçük boyutlu olan molekülleri adsorplayabilecekleri saptanmış ve bundan dolayı zeolitlere "moleküler elek" adı verilmiştir. Ancak, zeolitlerin seçimli yüze soğurma ve gaz ayırımı için olağanüstü potansiyelleri 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur [7]. Bir başka ifadeyle, zeolitlerin ilk önemli endüstriyel uygulama alanı ve ticari potansiyelleri bu tarihlerde belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu minerallerin volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, kimyacıları zeolit sentezine yöneltmiştir. Bu amaçla, 1945-1960 yılları arasında büyük çaba sarf edilmiş ve sonuçta ilk deneylerin malzemelerini oluşturan, "moleküler elek" özelliği açısından doğal zeolitlerden çok daha iyi olan bir zeolit kristali (Linde A) üretilmiştir. Böylece zeolitlerin endüstriyel alanda uygulanmasında ilk büyük adım atılmıştır. Son yıllarda çok farklı ve çeşitli uygulamalarda kullanılan gözenek çapı 3 ve 4 Å olan zeolit-benzeri toz moleküler elekler üretilmekte olup bunlar sodyum, potasyum ve kalsiyum değişmiş zeolitlerdir.



Şekil 2. Yüksek simetrik polihedronlardan oluşan zeolit yapısı.

Zeolit minerallerinin öneminin anlaşılması ve sentetik zeolitlerin maliyetlerinin genellikle çok yüksek olması, 1950'li yıllarda jeoloji mesleğinin konuyu yeniden ele almasına neden olmuştur. Özellikle X-ışını kırınımı (X-ray diffraction-XRD) tekniğinin görsel ve denizel volkanosedimanter kayalara uygulanmasıyla Japonya, İtalya, Yeni Zelanda ve Amerika Birleşik Devletleri [7] ile Türkiye'de [8, 9] büyük rezervli zeolit yataklarının bulunduğu saptanmıştır. Böylece Dünya'da çok sayıda çalışmanın konusunu oluşturan doğal zeolitler endüstriyel hammaddeler içerisinde çok önemli bir yer ve boyut kazanmıştır.

Zeolit minerallerinin iyon değişimi açısından Na-formunun (klinoptilolit) en uygun olduğu görülmüştür [10, 11]. Klinoptilolit hiçbir alüminosilikat yapıda olmayan makro- ve mikro- boşluklara (kanallara) sahiptir ve bu nedenle yüzey alanı çok geniştir. 1 gram klinoptilolitin yüzey alanı 10 m<sup>2</sup> civarındadır. Sahip olduğu boşluklar sayesinde su (% 90-135), yağ (85 cm<sup>3</sup>/100 g) ve gaz emme kapasitesi oldukça yüksektir.

Mikro-gözenekli bir yapıya sahip olan zeolit mineralleri, adsorplayıcı, katalizör, iyon değiştirici ve moleküler elek olarak geniş çapta kullanım alanına sahiptir. Zeolitler gram başına 3-4 meq'a kadar iyon değişimi kapasitesine sahip olduklarından çok iyi iyon değiştiricilerdir. Sentetik iyon değiştiricilerle kıyaslandığında, oldukça ekonomik olan doğal bir endüstriyel hammaddedir.

Son yıllarda giderek daha da önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanlarını adsorplayıcı etkilerini de göz önünde bulundurarak yedi ana başlık altında toplayabiliriz [7, 12]: Kirlilik kontrolü (radyoaktif atıkları engelleme; atık suların (zirai, lağım, içme), baca gazlarının, denize dökülen yağ ve petrol sızıntılarının temizlenmesi/arındırılması; oksijen üretimi; enerji tasarrufu (kömürlerin gazlaştırılması, doğal gazların saflaştırılması, güneş enerjisi depolama, petrolün saflaştırılması); tarım ve hayvancılık (gübre ve toprak ıslahı, tarımsal/yabani ot, böcek ve mantarlarla mücadele; hayvan beslemede katkı malzemesi, hayvan dışkılarının ıslahı, su kültürü/tarla balıkçılığı); metalürji, kâğıt ürünleri, tıp ve yapı malzemesi.

#### Kil Mineralleri

Tane boyu 2 µm'den küçük malzemeye kil; tane boyu 2 µm'nin altında olan tabakalı silikatlara kil mineralleri adı verilmektedir. Kaolinit, illit, smektit ve vermikülitler için genel formül; [Si<sub>3-4</sub>Al<sub>0-1</sub>O<sub>10</sub>] (Al, Mg, Fe)<sub>2-3</sub> (Ca, Mg, Na, K) (OH)<sub>2-8</sub>.nH<sub>2</sub>O şeklindedir. Kil mineralleri; taneciklerinin toz halinde dağılması, su ile karıştırıldığında plastik özellik göstermesi, organik ya da inorganik her türlü iyonla yer değiştirme ve adsorplama özelliğine sahip olması, ayrıca katalik özellikleri nedeniyle oldukça önemli endüstriyel hammaddelerden biridir. Kil minerallerinden bentonitik smektit ve sepiyolit en önemli adsorplayıcılarıdır.

Bentonit terimi ise ilk kez Fort Benton yakınındaki kilce zengin kayaları tanımlamak için kullanılmış; daha sonra bunların volkanik külün alterasyon ürünü olduğunu açıklamıştır [13]. Bentonit terimi üç anlamda kullanılmaktadır [14]: (a) Yumuşak, plastik, gözenekli, su adsorpladığında hacmi yaklaşık sekiz kat artan, dokunulduğunda yağsı ve sabunumsu bir duyu uyandıran, başlıca montmorillonit ve kolloyidal silika içeren cımsı magmatik malzemeden genellikle tuf veya volkanik külden oluşan kayaç, (b) ticari terim olarak; çok geniş toplam yüzey alanına, suda şişme veya asitlerle aktifleştirilme özelliklerine sahip, başlıca montmorillonit içeren kil yataklarına uygulanır,

(c) baskın olarak smektit türü kil minerali içeren ve bu mineralin fiziksel özelliklerini yansıtan kil [15].

Bentonitik smektitlerin Na-, NaCa-/CaNa- ve Ca-bentonitler olmak üzere, her biri kendine özgü fiziksel-kimyasal ve mineralojik özellikler gösteren üç türü vardır [16]. Na-bentonitler fazla miktarda su emerek gerçek hacimlerinin birkaç katına kadar şişebilir ve jel benzeri kütlelerin sürekli asılı halde kalmalarına yol açabilirler. Bu killerden, barajlardan su sızmasını önlemekte siva; dökümhane kumları; asbest lifleri ve mineral yünlerinin bağlayıcısı; madencilik alanında sondaj çamuru; su, meyve suyu ve içkilerin arıtılmasında ve sert suların kirecini almak için su yumuşatıcısı olarak; ayrıca portland çimentosu, beton, seramik, emülsiyon, böcek öldürücü, sabun, ilaç, boya ve kağıt üretiminde yararlanılır. Şişme özelliği bulunmayan daha az olan Ca-bentonitler ise çok ince taneli agregalar haline getirilerek çeşitli amaçlarla kullanılırlar.

Diğer kil minerallerinden sepiyolitler lifsi morfolojiye ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Genel formülü:  $(Mg_{8-y} \cdot zR^{+3} \cdot xO_2)[(S_{12-x}R^{+3}O_{30})(OH)_4(OH_2)_4R^{+2}_{(x-y+2z)/2} \cdot (H_2O)_8]$  [17, 18, 19, 20]. Adsorplama, reolojik ve katalitik uygulamalarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden yağların rafınasyonunda, atık su arıtımında, koku giderici olarak ahırlarda veya evcil hayvanların altlıklarında, tarım ve böcek ilaçlarının taşınmasında, kağıt, deterjan ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak aranan bir hammadde [21, 22, 23].

#### Perlit

Perlitit veya perlit taşı olarak da bilinir. Bol miktarda küresel ve iç içe geçmiş çatlaklara sahip, çatlaklarından itibaren kırıldığında santimetreden küçük incimsi yuvarlak çakıllara ayrılan, % 2-4 arasında kristal suyu içeren çoğunlukla asidik bileşimli riyolitik camdan oluşan volkanik bir kayadır. Birbirleriyle sıklıkla karıştırılan pomza (pümsit veya pomza taşı); gözenekliliği yüksek, geçirimsizliği düşük ve kristal suyu içermeyen asidik-ortaç bileşimli riyolitik-andezitik bileşimli volkanik camdan oluşan piroklastik bir kayadır.

Ticari perlit 870 °C üzerinde hızlı bir şekilde ısıtıldığında genleşerek bünyesindeki özsuyun (kristal su) buharlaşması ile mısır taneleri gibi patlayarak üzerinde sayısız gözenek oluşur ve yoğunluğu düşük çok hafif bir malzeme gelir. Perliti diğer volkanik camlardan ayıran en önemli özellik; yumuşama sıcaklığı (800-1000 °C) civarında ısıtıldığı zaman orjinal hacminin dört ile yirmi dört katına çıkabilmesidir [24].

Genleştirilmiş perlit çeşitli uygulama alanlarında gözeneklilik, hafiflik, ısı ve ses yalıtıcılık, kimyasal pasiflik ve yanmazlık gibi özelliklere sahiptir. Perlit; inşaat sektöründe (ısı ve ses yalıtımı, beton üretiminde ısı ve yangına karşı dayanıklılık), endüstride (gıda, ilaç, tekstil; düşük sıcaklıklarda kriyojenik tanklarda, sıvılaştırılmış gazların sıvılaştırma sıcaklığının muhafazası, ayrıca yüksek sıcaklıklarda pota ve alaşımlarda, kalıplama kumu, refrakter tuğla ve blok üretimi, fırınlar) ve ayrıca tarım sektöründe de yaygın olarak kullanılan bir malzemedir.

#### Doğal Organik Adsorbentler

Canlı organik adsorbentleri mikroorganizmalar; cansız organik adsorbentleri çeşitli sebze ve meyvelerin kabuk, çekirdek, sap ve köklerinin posaları; ayrıca tarımsal, endüstriyel ve evsel atıklar oluşturmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan ürünlerin adsorbent özellikleri aşağıda sunulmuştur:

#### Canlı Organik Adsorbentler

Canlı hücrelerin, sulu çevrelerinden metal katyonlarını toplayarak, hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik

olmasına rağmen, mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar yenidir. Ağır metaller bitkilerin hücre duvarlarından veya hayvanların hücre zarlarından biyolojik sistemlere girmekte, bitki hücrelerinde içi sıvı dolu boşluklar olarak bilinen vakuol/kofullerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedirler. Öte yandan ağır metallerin aşırısının yaşayan hücreler üzerinde zehirli bir etkiye sahip oldukları da bilinmektedir. Nitekim sınır değerlerin üzerindeki ağır metal derişimleri aktif çamur işlemlerini (proses) deaktive etmektedir [25].

İlk olarak Polikarpov [26], radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabildiğine dikkat çekerek, bu özelliğin mikroorganizmaların yaşam işlevlerinden bağımsız olduğunu iddia etmiştir. Aktif çamur bakterisinin tersinir flokülasyonunun (sıvıdaki kolloidal parçacıkların çökmesi/çöktürülmesi) negatif yüklü hücre yüzeyleri ile çözeltideki  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  gibi değerlikli katyonlar arasında kurulan iyonik bağ köprülerinin bir sonucu olduğu ileri sürülmüştür [27].

Saccharomyces cerevisiae [27], Bacillus subtilis [28], prokaryot ve ökaryotlar [29], Calluna vulgaris [30, 31] ve Zoolgoea ramigera [32] gibi değişik türde mikroorganizmalar kullanılarak, bunların tekli ve çoklu metalik iyonların adsorpsiyonu ve iyon değiştirici özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aktif karbon ve iyon değiştirici reçineler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla karşılaştırılmış ve mikroorganizmaların daha etkin adsorptif özelliklere sahip oldukları gösterilmiştir. Ölü veya yaşayan hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu kez ölü durumdaki mikroorganizmaların daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiş ve buna neden olarak ölü hücre yüzeyinin yapıdaki değişiklikler gösterilmiştir. Ölü mikroorganizmalarla yapılan adsorpsiyon işlemi biyosorpsiyon olarak tanımlanmakta olup bu konuda birçok araştırma gerçekleştirilmiştir [27, 33, 34, 35, 36, 37].

#### Cansız Organik Adsorbentler

Çay endüstrisinde yakıt olarak (4410 kcal/kg) kullanılan çay atıklarının yapısında metal tutma özelliğine sahip karboksilik guruplar içeren selüloz, lignin ve polifenolik bileşikler yüksek oranda bulunmakta, bu nedenle ağır metal temizlenmesinde kullanılmaya oldukça elverişli olduğu belirtilmektedir [38, 39]. Bununla birlikte, çay yapısında bulunan, koyu renk vererek sulu çözültüye geçen ve metallerle kompleks (karmaşık) oluşturan hidrolize tanen, flavonid, terpen vb. girişim yapıcı maddelerin adsorpsiyon işleminden önce uzaklaştırılması gerekmektedir.

Doğal olarak veya marangoz atölyelerinden elde edilen talaş malzemeleri; kurutulup öğütüldükten sonra son yıllarda adsorplayıcı olarak kullanılabilir [40]. Atıl durumda bulunan bu bitkisel kökenli adsorplayıcıların maliyeti çok düşüktür. İçinde çok miktarda pektin ve tanin bulunduran bazı ağaç kabukları ağır metal katyonları için ideal adsorplayıcı olabilirler.

Günümüze kadar yünün metal gideriminde kullanım olanakları çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiş ve bu çalışmalara ait sonuçlarda koyun ve/veya keçi yünü kullanımı ile sudan metal katyonlarının gideriminin mümkün olabileceği ifade edilmiştir [41, 42, 43, 44, 45]. Yün örnekleri; doğal veya yıkama, kurutma, sokset ekstraksiyonu, modifiye etme, şartlandırma gibi ön işlemlerden geçirilerek kullanılabilir [46]. İpeğin de yün gibi kullanılabilirliği bildirilmektedir [46].

Selüloz; yenilenebilir doğal polimerler arasında en bol olanıdır ve üç adet reaktif hidroksil grubu içerir. Çin'de Cr

gideriminde küresel selüloz kullanımı araştırılmış ve pH=6'da 73.46 mg Cr<sup>+3</sup>/g adsorplama kapasitesi sağlanmıştır.

Hammaddesi kitin olan kitosan; biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polikatyonik biyopolimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbentlere duyulan ihtiyaç, atıkların oluşturduğu çevre sorunları ve sentetik reçinelerin artan fiyatları kitosanı atık su arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir.

### Yapay Adsorbentler

Aktif karbon ve oksit adsorbentlerden silika jel ve aktif alümina, endüstriyel atıklardan uçucu kül; ayrıca reçine ve polimerler (tekli, çoklu ve/veya hibridik) en yaygın olarak kullanılan ticari tiplerdir.

### Aktif Karbon

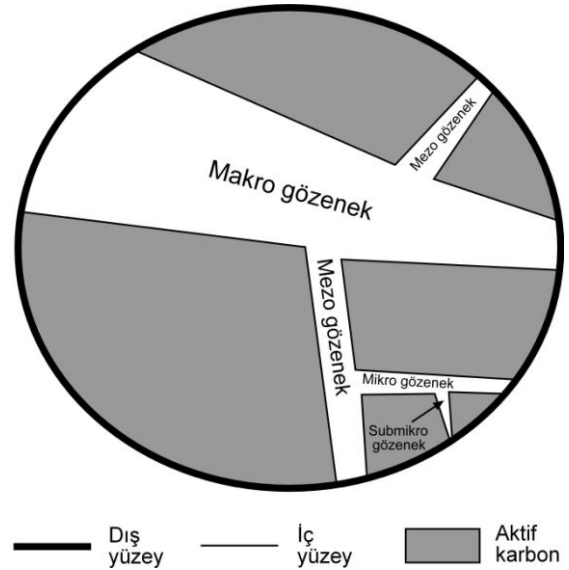
1900'lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bunlar, bugün bile hala geçerli olan aktif karbon üretiminin kimyasal ve gaz aktivasyonu olmak üzere iki temel ilkesini açıklamaktadır. Aktif karbon 1920 yılından sonra ilk olarak, aktif kömür su arıtılmasında kullanılmaya başlanmış, fakat yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Ancak, 1927 yılında Almanya'da içme suyundaki klorofenol kokusu büyük sağlık sorunları yarattığından, şehir suyunun hazırlanması sırasında aktif karbon kullanımı da büyük önem kazanmıştır. 1929 yılında Hamm Water Works'te taneseli (granüler), bundan bağımsız olarak 1930'da Rex Harrison tarafından Michigan Bay City'de, yine 1929 yılında Albert Spalding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla toz halinde kullanılmıştır. 1932 yılından itibaren Amerika Birleşik Devletleri'nde binlerce fabrika istenmeyen kokuların kontrolünde aktif karbonu kullanmıştır.

Günümüzde aktif karbon, yüksek gözenekliliğe sahip oluşunun da etkisiyle, endüstriyel kaynaklı çevre kirliliğini denetlemek amacıyla Türkiye'de ve dünyada yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden en önemlisidir [47, 48, 49]. Ticari olarak aktif karbonlar; odun, kömür (turba, linyit, taş kömürü, mangal kömürü), kemik, tarımsal atıklardan kabuklar (Hindistan cevizi, pirinç, buğday, kakao, narenciye, fındık), meyve çekirdekleri ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktifleştirilmesiyle üretilirler. Bu malzemelerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğun olup suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler.

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m<sup>2</sup>/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N<sub>2</sub>) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m<sup>2</sup>/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliğin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. İlke olarak yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde aktif karbonun yüzey alanı 400-1600 m<sup>2</sup>/g (BET N<sub>2</sub>), gözenek hacmi > 30 m<sup>3</sup>/100 g ve gözenek genişliği 0.3-1000 nm olarak verilmiştir.

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan

moleküller arasındaki çekim kuvveti, büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC, www.iupac.org/), adsorbentler için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre makro- (r > 25 nm), mezo- (1 < r < 25 nm), mikro- (0.4 < r < 1 nm) ve submikro-gözenekler (r < 0.4 nm) olarak dörde ayırmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 3'te şematik olarak gösterilmiştir. Mikro-gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını oluştururlar (≈% 95). Makro-gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, mikro-gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro-gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo-gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro-gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar.



Şekil 3. Şematik aktif karbon modeli.

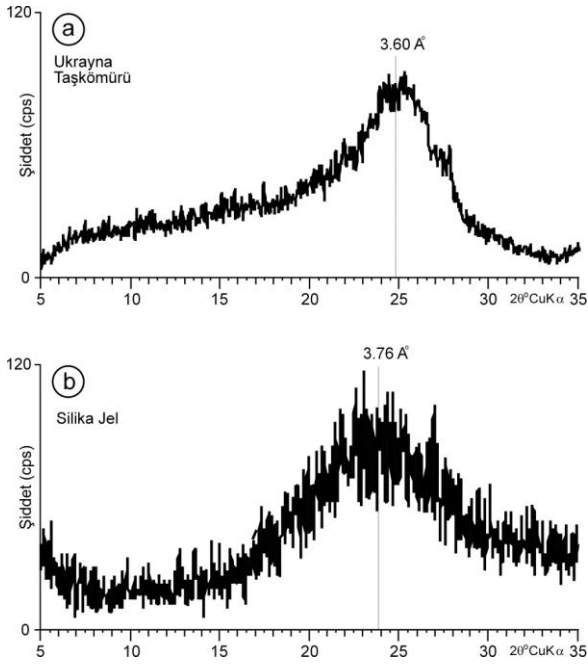
Karbonlu malzemelerin XRD çalışmalarına göre, kömürleşme derecesi ile organik maddeye ait kambur biçimindeki pikin şiddetinde artma ve pik genişliğinde daralma (yarı yükseklikteki pik genişliği, Δ<sup>2</sup>θ) gözlenmektedir [50, 51, 52, 53]. Bunun nedeni organik maddenin düzenlenme derecesindeki artışın XRD pik şiddetine yansımından kaynaklanmaktadır (Şekil 4a).

Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde (toz, taneseli, pellet) üretilebilirler. Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu, toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Gaz aktivasyonu ile yapılan taneseli ürünler ve pelletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Taneseli ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Aktif karbon üretiminde seçilen hammaddeler ve üretim yöntemiyle ilgili kullanım alanı, işlemin yapısı, ortamdan uzaklaştırılacak istenmeyen maddelerin özellikleri ve maliyet unsurları faktörlerine göre tercih edilir.

İnsan sağlığına zararsız kullanışlı ürünler olan aktif karbon; büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ve dolayısıyla iç yüzey alanına sahip olup karbonlu adsorbentlerin ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, çözülmeye tabii moleküller ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbent olarak adlandırılırlar. Aktif karbon üzerinde meydana gelen adsorpsiyonun fiziksel, kimyasal ve

elektrostatik olmak üzere üç farklı süreçte olabileceği belirtilmektedir.

Adsorplayıcı yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorplayıcı etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorplayıcıya etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine “geri kazanım” denir. Aktif karbonun fiziksel kuvveti geri kazanım süreci boyunca dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısıl yayılma, büzülme ve yapının parçalanması nedeniyle az bir miktar aktif karbon kaybolur veya oksitlenir.



Şekil 4. XRD difraktogramları, a) Ukrayna taş kömürü, b) Ticari silika jel.

#### Silika Jel

I. Dünya Savaşı döneminde geliştirilmiş ve Allied gaz maskelerinde, daha sonra II. Dünya Savaşı'nda yüksek miktarda penisilini kuru tutmak için kullanılmıştır. Günümüzde de yüksek kapasiteli adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır. Silika jel; gözenekli, silikanın tanecikli formu olup sentetik olarak sodyum silikattan beyaz, mavi, turuncu, N ve WS türleri üretilmektedir.

Ticari olarak üretilen silika jel malzemelerinin XRD çalışmaları; bunların opal-A/amorf ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) benzeri bir desene sahip olduklarını göstermiştir. Kambur biçimindeki pik yaklaşık  $2\theta=25^\circ$  de en yüksek şiddete ulaşmakta olup sola doğru yayılan asimetrik bir görünüme sahiptir (Şekil 3b). Silika minerallerinin düzenlilik derecesi arttıkça, pik genişliği daralmakta, buna karşın pik şiddeti ise artmaktadır.

Diğer adsorplayıcılarda da olduğu gibi, silika jelin iç yapısı mikro-gözeneklerden ve kendi içinde birbirine bağlı kılcal bir ağ sisteminden oluşmaktadır. Özgül yüzey alanı  $550-720 \text{ m}^2/\text{g}$ , gözenek hacmi  $0.3-0.6 \text{ ml/g}$  ve gözenek büyüklüğü  $0.7-7.5 \text{ nm}$  arasında değişmektedir [54, 55]. Örnek vermek gerekirse, yalnızca bir çay kaşığı kadar bir silika jelde ortalama bir futbol sahasının yüz ölçümü kadar adsorpsiyon alanı bulunmaktadır. Bu gözenekler sayesinde, fiziksel adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma ile nemi ve/veya gaz moleküllerini çeker ve tutar. Genelde beyaz/saydam renkte olan malzeme, kobalt klorür emdirilmiş mavi renkte de

satışa sunulmaktadır. Nem tutuldukça mavi renk önce pembeye daha sonra da beyaza dönüşmektedir.

Suda çözünmeyen ve zehirli olmayan bu malzeme, gıdaları (ağır metal içerdiğinden mavi olanı kullanılmamalı), ilaçları, hassas elektronik aletleri, fotoğraf ve diğer filmleri, ayrıca birçok malzemeyi her tür ortamda güvenli bir şekilde kuru ve nemsiz tutmak/saklamak için kullanılmaktadır.

#### Aktif Alümina

Alüminyum elementinin kaynağını korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gibsit/hidrarjilit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , diyaspor-böhmit  $\text{AlO}(\text{OH})$  mineralleri oluşturmaktadır. Al-hidroksit/oksidhidroksit minerallerinden Bayer ve/veya sinter işlemleri ile metalurjik alümina (metalik Al) ve kimyasal alüminalar (alüminyum hidroksit- $\text{Al}(\text{OH})_3$ , aktif alümina ve kalsine alümina- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) üretilmektedir.

E-Merck standardına göre, aktifleştirilmiş alümina yüksek yüzey alanına ( $155 \text{ m}^2/\text{g}$ ), gözenek hacmine (% 28) ve gözenek büyüklüğüne ( $5.8 \text{ nm}$ ) sahiptir. Hemen hemen tüm endüstriyel kurutma işlemlerinde adsorplama kapasitesi sağlarken aktif yatak desteği de sunar. Ayrıca arsenik, flüorür ve metallerin sulu hallerinin saflaştırılmasında, gaz ve sıvı hallerinin kurutulmasında ve nem alıcı olarak kullanılmaktadır.

#### Uçucu Kül

Düşük maliyetli, işletme atığı bir malzeme olması nedeniyle temin edilmesi kolay olduğundan son yıllarda inorganik bileşenleri bulduran atık suların arıtımında oldukça iyi bir adsorplayıcı olarak kullanılabilirliği ve bir seçenek olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.

Farklı tane boylarında uçucu kül kullanılarak özellikle kağıt endüstrisinde işlem sonrasında oluşan ve çevreye bol miktarda boşaltılan atık suların amonyum, nitrit, nitrat ve fosfat gibi kirlilik oluşturan iyonların adsorpsiyon yöntemi ile giderimi mümkün olabilmektedir [56, 57].

#### Reçineler

İyon değiştiriciler olarak bilinen sentetik reçineler; değişebilir iyonları taşıyan ve çözünmeyen katı maddelerdir. İyon değiştirici maddelerin yapısı, üç boyutlu hidrokarbon ağı ve hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik iyonlaşabilen gruplar olmak üzere iki kısımdan oluşur. Organik ağ sabit olup genel olarak laboratuvarında kullanılan çözücülerde çözünmez ve tepkimeye girmezler. Ancak, matrikse bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir.

Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkimeleri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların doğasına bağlıdır. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları sulu ortamların kation ve anyonlarıyla tepkimeye girebilen kation ve anyon değiştiricilerdir. Hem anyon hem kation değişimi yeteneğine sahip olanlara ise amfotrik iyon değiştiriciler adı verilir.

Başlıca kullanım alanları; endüstriyel kökenli sulardaki Ca, Mg, Fe ve Mn iyonlarının uzaklaştırılması (suyun yumuşatılması), şekerin saflaştırılması, minerallerden Au, Ag ve U gibi değerli elementlerin ayrılması, esterleşme ve hidroliz tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması biçiminde sıralanabilir [58, 59].

#### Polimerler

Polimer terimi Latince'de polys çok; meras parça veya birim anlamındaki eklerin birleştirilmesinden türetilmiştir. Polimerler, monomer olarak bilinen düşük molekül ağırlıklı birçok molekülün birleşmesiyle oluşan çok yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler olarak tanımlanabilir. Bu moleküller

birimler bir (homopolimer), iki (kopolimer) veya daha çok tipte olabilir [60]. Kopolimerler ardışıklı, rastgele, blok veya aşırı olmak üzere dört farklı biçiminde düzenlenmiş olabilirler. Polimerler, genellikle bir ve üç boyutlu olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bunlardan uzun zincirlerden oluşan bir boyutlu polimerler ısıtıldıklarında yumuşayan termoplastiklerdir. Bir boyutlu polimerlerin çizgisel ve dallanmış olmak üzere iki alt grubu bulunmaktadır. Üç boyutlu çapraz bağlı ağ örgülü polimerlerde zincirler teorik olarak sonsuza kadar devam ederek süpermolekülleri oluşturur. Çapraz bağlı polimerler termosetler olarak adlandırılırlar.

Son yıllarda çeşitli fonksiyonel grup içeren çapraz bağlı polimerler çözümlerdeki anyon ve kationların tutulması için adsorptörler olarak kullanılmaktadır [61]. İçerdiği fonksiyonel grubun miktarına ve cinsine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorplama kapasitesi kontrol edilebilen bu tip polimerler, inorganik adsorptörlere kıyasla hem geniş pH aralığında kullanılması açısından, hem de içerdiği fonksiyonel gruplara bağlı olarak seçicilik göstermesi açısından avantajlar sağlamaktadır.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1940'ların ortalarından itibaren, aktifleştirilmiş kömür, silika jel ve aktifleştirilmiş alümina gibi genel adsorptörlerin özelliklerini geliştirmek üzere birtakım girişimlerde bulunulmuştur. Özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra adsorptörlere olan talep dolayısıyla araştırma ve geliştirme faaliyetlerinde artış meydana gelmiştir. Yapılan araştırmaların çoğunun amacı, geleneksel adsorptörlerin belirli yüzeylerinin büyütülmesi olmuştur. Adsorptörlerin geliştirilmesinde çöktürme-jelleştirme, öğütme, ısı işlemi, asit ve gaz aktivasyonu gibi kimyasal teknikler kullanılmıştır. Çalışmalar; aktifleştirme, yaşlandırma ve sinterleştirme mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasında yol göstermiştir [62, 63, 64, 65, 66]. Sadece belirli bir adsorptörün kontrol edilebilir şartlar altında dikkatlice hazırlanması durumunda, yeniden üretilebilir adsorptör faaliyetlerinin başarılı olduğu ortaya çıkmıştır.

Günümüzde adsorpsiyon; birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon ekonomik açıdan uygun bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumunu sağlar. Bu nedenle adsorpsiyon olayı, atık sularındaki klasik arıtma ile artırılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işlemi de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ile metal gideriminde adsorptörler olarak genellikle aktif karbon kullanılmakta, fakat aktif karbonun pahalı oluşu nedeniyle son yıllarda onun yerini alabilecek ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal malzemelerin ve çeşitli endüstriyel yan ürünlerinin kullanım olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla ağaç kabukları, talaş, sert meyve kabukları, kullanılmış çay, kahve posası, kimyasal işlem görmüş yün ve pamuk gibi birçok materyal adsorptörler olarak kullanılmıştır [67, 68].

Atık suların ağır metal iyonlarının mikroorganizmalarla adsorpsiyonu üzerine Dünya'da ve ülkemizde yakın zamana kadar yapılan çalışmalar tek bileşenli metal iyonu çözümlerinin arıtımına yöneliktir. Ancak çoğu endüstriyel atık suyunda ağır metal iyonlarının birden fazla çeşitte bulunduğu düşünülürse, metal iyonu kombinasyonlarının mikroorganizmalarla adsorpsiyonunda çeşitli fizyolojik, biyokimyasal ve ekolojik işlemleri nasıl etkilediğini bilmek gerekmektedir.

Türkiye'de Batı Anadolu'da Miyosen yaşlı göselle [8, 69], İç Anadolu'da Eosen [9, 70] ve Üst Kretase yaşlı denizel [71, 72] ortamlarda oluşmuş milyonlarca ton ekonomik

höylendit/klinoptilolit ve/veya mordenit tipi zeolit yatakları bulunmakta olup bunların mineralojik ve jeokimyasal özellikleri ortaya konulmuştur. Bu oluşumların adsorpsiyon alanının dışında [73, 74], özellikle tarım ve hayvan beslemede kullanılmaya başlanması [75, 76, 77], ancak son yıllarda mümkün olabilmektedir.

Türkiye'de yaygın bentonit ve sepiyolit (lületaşı) yatakları bulunmasına ve sayısız akademik çalışmaya konu olmasına karşın, bu hammaddelerin daha ziyade ham olarak ihraç edildiği, adsorptörler olarak endüstrideki kullanımlarının sınırlı olduğu bilinmektedir. Örneğin; Türkiye'de yapılan çalışmalarda baca gazlarındaki azot oksitlerin (NO<sub>x</sub>) bentonit yardımıyla dolgu kolonda tutulmasının mümkün olabileceği ortaya konulmuştur [78]. Ayrıca, sularındaki nitratın giderilmesi için sepiyolit iyi bir adsorptör olduğu bildirilmektedir [79]. Sepiyolit lifsi yapıda bir kil olmasına rağmen Türk sepiyolitlerinin lif boylarının kısa olmasından dolayı insan sağlığı yönünden, özellikle kanserojen etkisi bakımından bir olumsuzluk sergilemeyeceği belirlenmiştir [80] (Sabah ve Çelik, 1999). Lifsi minerallerden sadece asbestik özellikteki (tremolit/aktinolit, krizotil) ve eriyonit türü zeolitlerin solunum yoluyla alındıklarında kanserojen oldukları bilinmektedir [81].

Türkiye özellikle Üst Tersiyer yaşlı genç volkanizmanın yaygın olduğu bir ülke olarak önemli perlit taşı yataklarına sahiptir. Son yıllarda bu malzemenin işletilip endüstri ve tarımda kullanılmasına dönük önemli atılımlar gerçekleştirilmiş olmakla birlikte, henüz gelişmiş ülkeler seviyesine ulaşamamıştır.

Ülkemizde kömür yakıtlı 21 termik santralin çıkardığı endüstriyel atıklardan binlerce tonluk uçucu küllerden ağır metal ve radyojenik elementlerin kazanılmasının yanı sıra, adsorptörler olarak da değerlendirilmesi önemlidir. Gübre endüstrisinden kaynaklanan "atık çamur", çelik üretiminin yan ürünü olan "ocak çürüfö", kağıt endüstrisi atık suyundan ayırma işlemi ile elde edilen "lignin/lignen" (bitkilerde hücre çeperi içerisinde bulunan ve selülozla birlikte bitkinin odunsu yapısını ve dayanıklılığını sağlayan organik madde) de iyi adsorplama kapasitesine sahip yan ürünler olarak değerlendirilmelidir.

Son olarak; ülkemizde doğal adsorptörlerin bolluğu ve ucuzluğu göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, özel uygulama alanları hariç daha pahalı olan yapay adsorptörlere ihtiyaç duyulmamaktadır. Diğer taraftan, doğal malzemelerin işletilmesi sırasında çevre duyarlılığının en üst düzeyde dikkate alınması toplumumuzun geleceği açısından oldukça önemli görülmektedir [82].

### Teşekkür

XRD çalışmaları Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir. Bu derleme çalışmasının son şeklini almasındaki bilimsel katkıları için Ayten ATEŞ (Cumhuriyet Üniversitesi) ve Ömer BOZKAYA'ya (Pamukkale Üniversitesi), ayrıca editöriyel emekleri için dergi çalışanlarına teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

[1] Abas, S.N.A., Ismail, M.H.S., Kamal, M.L. and Shamsul Izhar, S., 2013. Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 28, 1518–1530.

[2] Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S. and Pittman, Jr.C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and

sustainable adsorbent: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202.

[3] Loureiro, J.M. and Kartel, M.T., 2006. Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications. *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop*, J.M. Loureiro and M.T. Kartel (eds.), Kiev, Ukraine, 15-17 September 2005, Springer, Netherlands, 370 p.

[4] Samiey, B., Cheng, C.-H. and Wu, J., 2014. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A Review. *Materials*, 7, 673–726.

[5] Gómez-Pastora, J., Bringas, E. and Inmaculada Ortiz, I., 2014. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 256, 187–204.

[6] Akhtara, F., Anderssonb, L., Ogunwumic, S., Hedina, N. and Bergströma, L., 2014. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 1643–1666.

[7] Sand, L.B. and Mumpton, F.A., 1978. Natural Zeolites, occurrence, properties, use. Washington, DC. Pergamon Press, New York, *Mineralogical Society of America*, 4, 451 p.

[8] Gündoğdu, M.N., Yalçın, H., Temel, A. and Clauer, N., 1996. Geological, mineralogical and geochemical characteristics of zeolite deposits associated with borates in the Bigadiç, Emet and Kirka Neogene lacustrine basins, Western Turkey. *Mineralium Deposita*, 31, 492–513.

[9] Yalçın, H., 1997. Eosen yaşlı denizaltı volkanizması ile ilişkili İç Kuzey Anadolu zeolit oluşumları. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri*, 14, 43–56.

[10] Koon, J.H. and Kaufman, W.J., 1975. Ammonium removal from municipal wastewaters by ion-exchange. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 47, 448–465.

[11] Ciambelli, P., Carbo, P., Porcelli, C. and Rimoli, A., 1985. Ammonia removal from wastewater by natural zeolites. I. Ammonium Ion Exchange Properties of an Italian Philipsite Tuff. *Zeolites*, 5, 184–187.

[12] Mareto, M., Bianchi, F., Vignola, R., Canepari, S., Baric, M., Iazzoni, R., Tagliabue, M. and Papini, M.P., 2004. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. *Journal of Cleaner Production*, 77, 22–34.

[13] Hewitt, D.F., 1917. The origin of bentonite and the geologic range of related materials in Big Horn basin, Wyoming. *Washington Academy of Science Proceedings*, 7, 196–198.

[14] Bates, R.L. and Jackson, J.A., 1980. Glossary of Geology. *American Geological Institute*, Falls Church, Virginia, 751 p.

[15] Grim, R.E. and Güven, N., 1978. Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Elsevier, Amsterdam, *Developments in Sedimentology*, 24, 256 p.

[16] Yalçın, H. and Gümüşer, G., 2000. Mineralogical and geochemical characteristics of of Late Cretaceous bentonite deposits at the north of Kelkit valley, Northern Turkey. *Clay Minerals*, 35, 807–825.

[17] Singer, A. and Galan, E., 1984. Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, genesis and Uses, Elsevier, Amsterdam, *Development in Sedimentology*, 37, 234 p.

[18] Yalçın, H. and Bozkaya, Ö., 1995. Sepiolite-palygorskite from the Hekimhan region (Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 43, 705–717.

[19] Yalçın, H. and Bozkaya, Ö., 2004. Ultramafic-rock-hosted vein sepiolite occurrences in the Ankara ophiolitic mélange, Central Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 52, 227–239.

[20] Yalçın, H. and Bozkaya, Ö., 2011. Sepiolite-Palygorskite Occurrences in Turkey. In: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on these Nanomaterials*. E. Galan and A. Singer (eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, *Developments in Clay Science*, 3, 175–200.

[21] Alvarez, A., 1984. Sepiolite properties and uses. In: *Palygorskite-sepiolite occurrences, genesis and uses*. A. Singer, E. Galan (eds.), Elsevier, Amsterdam, *Developments in Sedimentology*, 37, 253–287.

[22] Leodopoulos, C., Doulia, D. and Gimouhopoulos, K., 2015. Adsorption of cationic dyes onto bentonite. *Separation and Purification Reviews*, 44, 77–104.

[23] Zacaroni, L.M., Magriotis, Z.M., Cardoso, M.G., Santiago, W.D., Mendonça, J.G., Vieira, S.S. and Nelson, D.L., 2015. Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food Control*, 47, 536–544.

[24] Doğan, M. and Alkan, M., 2004. Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, 251–257.

[25] Macaskie, L.E. and Dean, A.C.R., 1989. Microbial metabolism, desolubilization and deposition of heavy metals: Metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. *Advances in Biotechnological Processes*, 12, 159–201.

[26] Polikarpov, G.G., 1966. Radioecology of aquatic organisms. *Translation from the Russian by Scripta Technica Ltd.*, Reinhold, New York, 314 p.

[27] Tsezos, M. and Volesky, B., 1981. Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 385–401.

[28] Beveridge, T.J. and Murray, R.G.E., 1976. Uptake and retention of metals by cell walls of *Bacillus subtilis*. *Journal of Bacteriology*, 127, 1502–1518.

[29] Crist, R.H., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M., 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environmental Science and Technology*, 15, 1212–1217.

[30] Darnall, D.W., Greene, B., Henzi, M.T., Hosea, J.M., Mcpherson, R.A., Sneddon, J. and Alexander, M.D., 1986. Selective recovery of gold and other metal ions from an algal biomass. *Environmental Science and Technology*, 20, 206–208.

[31] Ting, Y.P., Lawson, F. and Prince, I.G., 1991. Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation. *Biotechnology and Bioengineering*, 37, 445–455.

[32] Sağ, Y. and Kutsal, T., 1995. Biosorption of heavy metals by *Zoogoea ramigera*: Use of adsorption isotherms and comparison of biosorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 60, 181–188.

[33] Khummongkol, D., Canterford, G.S. and Fryer, C., 1982. Accumulation of heavy metals in unicellular algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 2643–2660.

[34] Aksu, Z., Sağ, Y. and Kutsal, T., 1992. The biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. *Environmental Technology*, 13, 579–586.

[35] Holan, Z.R., Volesky, B. and Prasetyo, I., 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 819–825.



- [36] Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C. and Tung, K.L., 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 57–66.
- [37] He, J. and Chen, J.P., 2014. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67–78.
- [38] Tee, T.W. and Khan, A.R.M., 1988. Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environmental Technology Letters*, 9, 1223–1232.
- [39] Çay, S. ve Uyanık, A., 2002. Fabrika atığı çayların ağır metal adsorpsiyonu için hazırlanması. XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Selçuk Üniversitesi, Konya, s. 109.
- [40] Bulut, Y., Aydın, A.H. ve Tez, Z., 2002. Ceviz ağacı talaşı ile çözeltiden toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması. XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Selçuk Üniversitesi, Konya, s. 65.
- [41] Brady, P.R. and Freeland, G.N., 1974. The adsorption of certain metal cations by wool fibers. *Textile Research Journal*, 44, 733–736.
- [42] Freeland, G.N., Hoskinson, R.M. and Mayfield, R.J., 1974. Adsorption of mercury from aqueous solutions by polyethylenimine-modified wool fibers. *Environmental Science and Technology*, 8, 943–944.
- [43] Laurie, S.H. and Barraclough, A., 1979. Use of waste wool for the removal of mercury from industrial effluents particularly those from chlor-alkali industry. *International Journal of Environmental Studies*, 14, 139–149.
- [44] Balköse, D. and Baltacıoğlu, H., 1992. Adsorption of heavy metal cations from aqueous solutions by wool fibers. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 54, 393–397.
- [45] Bilgin, A. ve Balkaya, N. 2003. Atık sudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12, 1–4.
- [46] Balköse, D., 1983. Endüstriyel atık sulardan ağır metal katyonlarının arıtılmasında yün, tiftik ve ipeğin kullanılması. II. Ulusal Çevre Mühendisliği Sempozyumu Bildirileri (Çevre 83), İzmir, O. Uslu, S. Çelebi, A. Türkman, F. Şengül (eds.), 1–3.
- [47] Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A. ve İzgi, B., 1999. Bakır (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon ile giderilmesi. *Artım Dünyası*, 13, 77–83.
- [48] Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A. ve İzgi, B., 2003. Ni (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12, 38–42.
- [49] Chen, D., Holmen, A., Zhijun, S. and Zhou, X., 2014. Carbon mediated catalysis: A review on oxidative dehydrogenation. *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 824–841.
- [50] Landis, C.A., 1971. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 30, 34–45.
- [51] Barrenechea, J.F., Rodas, M. and Arche, A., 1992. Relation between graphitization of organic matter and clay mineralogy, Silurian black shales in Central Spain. *Mineralogical Magazine*, 56, 477–485.
- [52] Luque, F.J., Negre, M.J. and Orozco, M., 1993. SCRF calculation of the effect of hydration on the topology of the molecular electrostatic potential. *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 4386–4391.
- [53] Bozkaya, Ö. ve Yalçın, H., 1998. Doğu Toros Otoktonu Paleozoik kayalarında gömülme ile ilişkili diyajenez ve çok düşük dereceli metamorfizma. *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*, 10, 35-54.
- [54] Ng, K.C., Chua, H.T., Chung, C.Y., Loke, C.H., Kashiwagi, T., Akisawa, A. and Saha, B.B., 2001. Experimental investigation of the silica gel-water adsorption isotherm characteristics. *Applied Thermal Engineering*, 21, 1631–1642.
- [55] Chua, H. T., Ng, K.C., Chakraborty, A., Oo, N.M. and Othman, M.A., 2002. Adsorption characteristics of silica gel + water systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47, 1177–1181.
- [56] Uğurlu, A. and Salman, B., 1998. Phosphorus removal by fly ash. *Environment International*, 24, 911–918.
- [57] Uğurlu, M., Gürses, A. ve Yalçın, M., 2003. Uçucu kül kullanılarak bazı inorganik iyonların kağıt atık sularından giderimi. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, 223–231.
- [58] Bhatnagara, A. and Sillanpää, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 157, 277–296.
- [59] Nikoloski, A.N. and Ang, K.-L., 2014. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 35,369–389.
- [60] Williams, D.J., 1971. Polymer Science and Engineering. Prentice Hall, New York, *International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences*, 414 p.
- [61] Liu, L., Li, W. and Liu, Q., 2014. Recent development of antifouling polymers: Structure, evaluation, and biomedical applications in nano/micro-structures. *Wiley Interdisciplinary Reviews - Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 6, 599–614.
- [62] Gregg, S.J., 1961. The Surface Chemistry of Solids. Chapman & Hall, London, 300 p.
- [63] Renou, J., François-Rossetti, J. et Imelik, B. 1960. Étude des solides poreux, III. Isotherms d'adsorption irregulieres. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 446–450.
- [64] Rouquerol, J. and Ganteaume, M., 1977. Thermolysis under vacuum: Essential influence of the residual pressure on thermoanalytical curves and the reaction products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 11, 201–210.
- [65] Rouquerol, J., Rouquerol, F. and Ganteaume, M., 1975. Thermal decomposition of gibbsite under low pressures. I. Formation of boehmite phase. *Journal of Catalysis*, 36, 99–110.
- [66] Rouquerol, J., Rouquerol, F. and Ganteaume, M., 1979. Thermal decomposition of gibbsite under low pressures. II. Formation of microporous alumina. *Journal of Catalysis*, 57, 222–230.
- [67] Gaballah, I. and Kilbertus, G., 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241–286.
- [68] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469–2479.
- [69] Yalçın, H. ve Gündoğdu, M.N., 1992. Emet ve Kırka volkanosedimanter gölsel basenlerinde zeolitlerin kimyasal bileşimleri, kristal morfolojileri ve ısı kararlılıkları arasındaki ilişkiler. *Doğa-Türk Yerbilimleri Dergisi*, 1, 63-75.
- [70] Ateş, A., Reitzmann, A., Hardacre, C. and Yalçın, H., 2011. Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 407, 67–75.

[71] Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö., 1991. Hekimhan çevresi volkanoklastik kayalarındaki gömülme diyajenezi ile ilişkili denizel zeolitlerin incelenmesi. *V. Ulusal Kil Sempozyumu*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 16-20 Eylül, Bildiriler Kitabı, M.Zor (ed.), 127-139.

[72] Yalçın, H. ve Sezen, T.F., 1999. İznik Gölü güney kesiminde Üst Kretase yaşlı analsim türü zeolit oluşumları. *11. Mühendislik Haftası, Yerbilimleri Sempozyumu*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 20-23 Ekim, Bildiriler Kitabı, Cilt I, 146-155.

[73] Sirkecioğlu, A. and Senatlar, A., 1995. Removal of ammonium ions from wastewaters by Bigadiç clinoptilolite. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 19, 399-405.

[74] Türkman, A., Aslan, Ş. ve Ege, İ., 2001. Doğal zeolitlerle atık suların kurşun giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3, 13-19.

[75] Eleroğlu, H. ve Yalçın, H., 2005. Use of natural zeolite-supplemented litter increased broiler production. *South African Journal of Animal Science*, 35, 90-97.

[76] Eleroğlu and H., Yalçın, H., 2012. Dietary effects of Ca-zeolite supplementation on water consumption and carcass characteristics of broilers. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 11, 43-51.

[77] Eleroğlu, H., Yalçın, H. and Yıldırım, A., 2011. Dietary effects of Ca-zeolite supplementation on some blood and tibial bone characteristics of broilers. *South African Journal of Animal Science*, 41, 319-330.

[78] Alıcılar, A., Gürü, M., Murathan, A. ve Akkurt, F., 2003. Baca gazlarındaki azot oksitlerin bentonit üzerine adsorpsiyon yoluyla dolgu kolonlarda giderilmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16, 319-325.

[79] Akkurt, F., Alıcılar, A., Şendil, O., 2002. Sularda bulunan nitratın adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17, 83-91.

[80] Sabah, E. ve Çelik, M.S., 1999. Sepiyolit: Oluşumu, özellikleri kullanım alanları. *Radar Grafik ve Tasarım, İnci Ofset*, Konya, 153 s.

[81] Yalçın, H. ve Demir, E., 2013. Türkiye’de doğal malzemeler, çevre, sağlık ve eğitim arasındaki ilişkiler. *Uluslararası Çevresel Etki Değerlendirmesi Kongresi*, İstanbul Kültür Merkezi, İstanbul, 08-10 Kasım, Bildiri Kitabı, s. 173-178.

[82] Demir, E. ve Yalçın, H., 2014. Türkiye’de çevre eğitimi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7, 7-18.