

100*

Çevreyi Keşfetme Tanıma ve Korumayla İlgili Yeni Gelişmeler



Editör
Ali BİLGİLİ



BİDGE Yayınları

Çevreyi Keşfetme, Tanıma ve Korumayla İlgili Yeni Gelişmeler

Editör: Prof. Dr. Ali Bilgili

ISBN: 978-625-6707-07-8

1. Baskı

Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL

Yayınlama Tarihi: 25.12.2023

BİDGE Yayınları

Bu eserin bütün hakları saklıdır. Kaynak gösterilerek tanıtım için yapılacak kısa alıntılar dışında yayıncının ve editörün yazılı izni olmaksızın hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Sertifika No: 71374

Yayın hakları © BİDGE Yayınları

www.bidgeyayinlari.com.tr - bidgeyayinlari@gmail.com

Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti.

Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya /
Ankara



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	3
Aktif Karbon Kullanılarak Karbondioksit Gazının Adsorpsiyonu ..	4
Mehmet Fatih DİLEKOĞLU	4
Jeolojik Materyallerin Ağır Metal Gideriminde Kullanımı	35
Mehmet Fatih DİLEKOĞLU	35
Karasal Ekosistemlerde Toprak Tuzluluğunun Bitki Taksonları Üzerine Etkileri	66
Melda DÖLARSLAN.....	66
Ebru GÜL	66

BÖLÜM I

Aktif Karbon Kullanılarak Karbondioksit Gazının Adsorpsiyonu

Mehmet Fatih DİLEKOĞLU¹

Giriş

Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan toksin ve sera gazları, çevresel etkileri nedeniyle küresel bir sorun olarak kabul edilmektedir. Fosil yakıtların yaygın kullanımı, çeşitli çevresel sorunlara yol açmaktadır. Mevcut tahminlere göre, fosil yakıt rezervlerinin tamamının yanması durumunda ortaya çıkacak olan karbondioksit salınımının, atmosferdeki karbon miktarını endüstri devrimi öncesi seviyenin beş katına kadar çıkarabileceği öngörülmektedir. Yapılan çalışmalar, artan sera gazı seviyelerinin küresel ısınmaya neden olduğunu göstermektedir. Metan ve kloroflorokarbon gazlarının birim kütle başına düşen miktarları, karbondioksit ile karşılaştırıldığında, bu gazların daha fazla küresel

¹ Doç. Dr. Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

ısınmaya yol açma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, karbondioksit'nin sera gazları arasında atmosferdeki yüksek miktarı nedeniyle toplam küresel ısınmaya olan etkisinin yaklaşık %60 olduğu bilinmektedir (Yang 2003). Özellikle karbon dioksit olmak üzere sera gazlarının neden olduğu küresel ısınma konusunda ciddi endişeler bulunmaktadır. Atmosferdeki karbondioksit miktarındaki artış, iklimi, bitkilerin fizyolojisini, toprağın mikrobiyal aktivitesini, organik madde oluşumu ve parçalanmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Topraklar, atmosferdeki karbonun bir depo veya kaynak olabileceği bir rol oynar. Bir ekosistemde toprakta depolanan veya topraktan atmosfere salınan karbon miktarı, net ekosistem üretimine ve toplam heterotrofik solunuma bağlıdır. Arazi kullanımına bağlı olarak yapılan yoğun toprak işleme, topraktaki organik karbonun hızla oksidasyonuna neden olarak toprakların atmosferdeki karbondioksit için bir kaynak olmasına yol açabilir.

Karbondioksit salınımını azaltmanın genel olarak üç temel yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler şunlardır:

1. Enerji Yoğunluğunun Azaltılması:

Bu seçenek, enerjinin etkili kullanımını içermektedir.

2. Karbon Yoğunluğunun Azaltılması:

Fosil olmayan yakıt kullanımının arttırılması, örneğin hidrojen ve yenilenebilir enerjiye geçiş, bu yöntemin bir parçasıdır.

3. Karbondioksit Depolanmasını Arttırmak:

Bu ihtimalde, karbondioksit yakalama ve depolama teknolojilerindeki gelişmelerle daha fazla karbon dioksitin depolanması hedeflenir.

Bu yöntemlerin uygulanması, karbondioksit salınımının azaltılmasının küresel bir öncelik haline getirilmesiyle mümkün olabilir. Ancak, mevcut gelişim süreci, risk seviyeleri ve fosil olmayan enerji kaynakları olan nükleer, biyokütle ve güneş enerjisi gibi seçeneklerin, mevcut fosil yakıtların enerji talebini karşılamada maliyet açısından rekabetçi olmadığını göstermektedir (Fomina &

Gadd, 2014). Ayrıca, fosil olmayan enerji kaynaklarına hızlı geçişlerin bile mevcut enerji altyapısına ve bu bağlamda küresel ekonomiye ciddi zarar verebilecek olası zorlukları bulunmaktadır

Aktif Karbon:

Aktif Karbon ve Tarihçesi:

Aktif karbon, kesin bir yapısal formül ya da kimyasal analizle karakterize edilemeyen, fakat çeşitli karbon içerikli başlangıç maddelerinden elde edilebilen bir malzemedir. Geniş iç gözenek yapısı ve iç yüzey alanına sahip olan aktif karbon, çözeltideki molekül ve iyonları adsorpsiyon yoluyla iç yüzeylerine çekebilme özelliğine sahiptir. Bu özelliği nedeniyle aktif karbon, adsorplayıcı olarak adlandırılır. Ayrıca, insan sağlığına zarar vermediği bilinen, kullanışlı ürünler arasında yer almaktadır. Aktif karbon, renk, tat ve koku giderme özelliğine sahip olmasının yanı sıra, organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde de önemli bir adsorban olarak kullanılır (Martínez & ark., 2006). Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına kadar gitmektedir. Mısırlılar ve Sümerliler, bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun redüksiyonunda ağaç kömürünü kullanmışlardır. Tıp alanında odun kömürünün kullanımına dair bilgiler ise M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde bulunmaktadır. Daha sonra, Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarında odun kömürünün epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amacıyla kullanıldığı belirtilmiştir (Beton, 2011).

Aktif karbon, adsorpsiyonun gerektiği birçok endüstri dalında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin, şeker, bitkisel yağ ve organik çözücüler sanayisinde koku ve tat giderme amacıyla kullanıldığı gibi, içme suyu arıtımında da aktif karbon önemli bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, hava temizliği, solvent geri kazanma, organik kompleks fraksiyonlama gibi diğer alanlarda da karbonun yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde, aktif karbonun adsorpsiyon özelliğinden faydalanılarak, yüzeyine altın ve gümüş gibi soy metallerin konsantrasyonunu arttırmak ve eser miktardaki elementleri

çözeltilerden geri kazanmak mümkündür (Gülensoy & Şengil, 1981). Aktif karbonun endüstriyel kullanımı 20. yüzyılın başlarında başlamış olup, büyük gelişmeler çoğunlukla Avrupa'da gerçekleşmiştir. 20. yüzyılın başlarında aktif karbon sadece toz formunda bulunmaktaydı. İsveçli kimyager Ostrejko, 1900 ve 1901 yılında iki patent alarak, karbonun kimyasal (metal klorür) ve termal (karbon dioksit ve buhar) aktivasyonunun temel kavramlarını kapsamıştır. Amerika'da ise aktif karbonun ilk ticari üretimi 1913 yılında gerçekleşmiştir. Aktif karbonun toz formu (PAC), 1928 yılında ilk kez Chicago'da mezbahalarda koku ve tat kontrolü için kullanılmıştır. Birinci Dünya Savaşı sırasında zehirli gazların kullanımı, granül aktif karbonun üretiminde ve gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. Bu karbonlar, zehirli gazların adsorpsiyonunda gaz maskelerinde kullanılmıştır. Aktif karbon üretiminde kullanılan malzemeler arasında hindistancevizi ve badem kabukları gibi ham karbonlu malzemelerin kullanılması, Birinci Dünya Savaşı sonrasında önemli gelişmelere yol açmıştır. 1935-1940 yılları arasında talaşın $ZnCl_2$ ile aktivasyonu sonucunda pellet aktif karbon üretilmiş ve uçucu çözeltilerin geri kazanılması ve hava gazından benzenin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Günümüzde aktif karbon, çeşitli alanlarda geniş uygulamalara sahip bir malzemedir (Kırk Othmer, 2021).

Aktif karbonun üretiminde en sık rastlanan iki işlem genellikle "karbonizasyon" ve "aktivasyon" adımlarını içerir. Karbonizasyon adımı, ham madde karbonlaşmış bir kalıntıya dönüşür ve grafit benzeri yumuşak polinükleer aromatik sistemlere piroliz edilir. Bu aşamada, düzenli yığınlar halinde dağıtılmış grafit benzeri tabakalar ortaya çıkar, genellikle hidrojen ve hidrokarbon radikallerinden oluşan fonksiyonel gruplar olarak ifade edilirler.

İkinci adım olan "aktivasyon" ise pirolizlenmiş kalıntıda gözenekli yapıların geliştirilmesi için planlanmıştır. Bu adımda kalıntının yaklaşık %50'si tüketilir. Gözenekler, yakma, grafit tabaka yığınlarından tabaka parçalarının oksidasyonu veya uçta bulunan grupların giderimi gibi yöntemlerle oluşturulur. Bu gözenekler, genellikle 1000Å'den daha büyük çaplara sahip olan kanallar ve

grafit tabakaları arasındaki çok küçük çatlaklardan oluşur ve "makro gözenekler" olarak adlandırılır. Grafitik tabakalar içinde ve bu tabakalara paralel olarak yaklaşık 10-1000Å çapındaki yarıklar ise "mikro gözenekler" olarak adlandırılır.

Genel olarak, makro gözenek sisteminin aktif karbonların toplam yüzey alanına ve adsorplama kapasitesine daha az katkısı vardır. Yoğunluk kaybından dolayı, makro gözenek hacminin yüksek olması birçok durumda açık bir dezavantajdır. Ancak içsel partikül transferinin gözenekli karbonun kavrama kinetiklerini kontrol ettiği durumlar için daha geniş makro gözeneklerin kapasitesinden tam olarak yararlanmak, daha geniş gözeneklere transferi kolaylaştırarak ve hızlandırarak ilerlemeyi sağlar.

Aktif karbonun diğer adsorbentlerden ayıran özellikler arasında, zor nem giderimi işlemlerine gerek duymadan kullanılabilen tek ticari sorbent olması, büyük iç yüzey alanına sahip olması ve bu nedenle daha fazla organik molekül adsorplaması yapabilmesi bulunmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon ısısı veya bağlanma kuvveti genellikle diğer sorbentlere göre daha düşüktür, bu da adsorplanmış moleküllerin daha kolay desorpsiyonunu sağlar. Aktif karbonun rejenerasyonunda enerji gereksinimi daha düşüktür (Yang, 2003).

Aktif Karbonun Karakteristiği:

Fiziki Hususiyetleri:

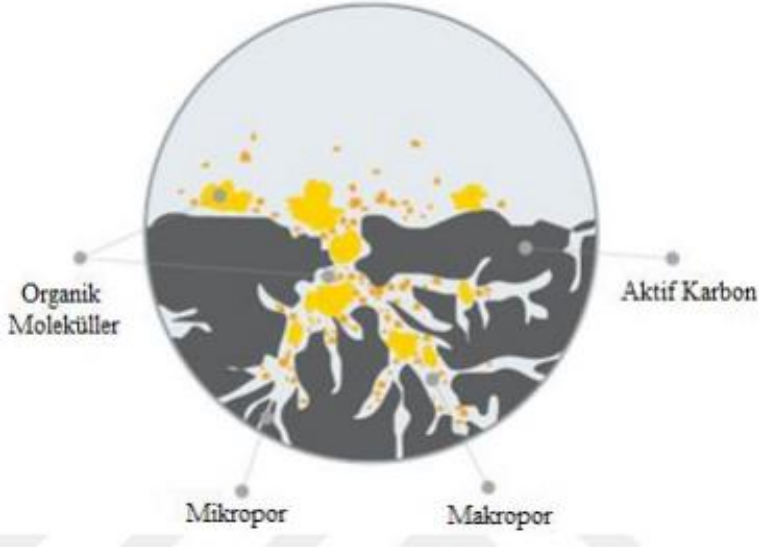
Karbon tarafından çözüldüden adsorpsiyon süreçlerinin anlaşılmasında, gözeneklilik, gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı ve özgül yüzey alanı oldukça önemli rol oynamaktadır. Aktif karbonun en belirgin özelliği, iç gözenek boşluklarını sınırlayan geniş yüzey alanını oluşturan iç yüzeyidir. Aktif karbonun iç yüzeyi genellikle BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzeyi olarak ifade edilir ve bu değer genellikle azot (N₂) gazı kullanılarak ölçülür. Ayrıca, sıvı faz fenol yöntemi ve metilen mavisi sorpsiyon testleri gibi alternatif yöntemlerle de yüzey alanı belirlenebilir (Fomina & Gadd, 2014). Aktif karbonun yüzey alanı genellikle yaklaşık olarak

1000 m²/g'dir, bu da kirlilik giderme performansında etkili olmasını sağlayan önemli bir özelliktir. Gözenek büyüklüğü de başka bir kritik parametredir (Şekil 1). Gözenekler genellikle silindirik veya konik şekilde olabilirler. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), adsorbentler için gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin yarıçaplarına göre dört kategoriye ayırmıştır (Gündüzoğlu, 2008).

1. Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm)

Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır, çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, gözenek büyüklüğü ile uyumlu olan moleküller arasında daha etkili olacaktır. Makro gözenekler genellikle moleküllerin aktif karbon içine girmesini sağlar, mezo-gözenekler daha iç bölgelere taşınmalarına yardımcı olurken, mikro-gözenekler ise adsorpsiyon olayına hizmet eder. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulduğundan, yüzey alanının büyüklüğü kirliliğin giderilmesinde önemli bir faktördür. Yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısı da o kadar artar (Demir & Yalçın, 2014). Çok fazla gözeneklilik, aktif karbonun geniş yüzey alanını oluşturarak istisnai adsorptif özellikler sağlar. Aktif karbonun toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacminin belirlenmesi için inert bir gaz olan helyum ile, makro gözenek hacminin belirlenmesi için ise cıva ile yer değiştirilerek ölçülebilir (Küçükğül, 2004).

Aktif karbonun diğer önemli özellikleri arasında yoğunluk, aşınma dayanımı, sertlik, nem miktarı, kül miktarı, asitte çözünen madde miktarı, suda çözünen madde miktarı, su tutma kapasitesi ve şişme kapasitesi bulunmaktadır (Işık, 2012).



Şekil 1. Aktif karbonun por yapısı (Aygün 2002).

Kimyevi Hususiyetleri:

Aktif karbon içindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarındaki yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturur. Bu yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijenin varlığı, aktif karbonun özelliklerini etkiler. Hava ile temas ettiğinde, karbon kimyasal adsorpsiyon yoluyla oksijen ile bağ yapar. Başlangıç maddesinde bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapının boyutu ve düzeni açısından önemli bir rol oynar. Hammadde yapısından bağımsız olarak düşünüldüğünde, sıcaklık ve aktivasyon süresi mikro yapı üzerinde etkilidir. Karbonizasyon ve aktivasyon sürecinde, yüksek sıcaklıklarda yüksek C/H oranı sağlanır.

Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer heteroatomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Ancak, bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramazlar. Bu nedenle, bu atomlar kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanır. Kristal kafes içindeki karbon atomlarının hatalı

bir yerleşimleri olduğunda, potansiyel enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla reaksiyona girerler. Enerji bakımından zengin karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon işlemi boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar (Çiçek, 1998).

Adsorbsiyon Özelliği:

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini tanımlamanın iki temel amacı vardır. Birincisi, belirli uygulamalar için uygunluğunun belirlenmesidir. İkincisi ise gözenek büyüklüğü dağılımının ve etkin yüzey alanının belirlenmesidir. Aktif karbonun kullanımına dair değerlendirmeler için çeşitli metotlar bulunmaktadır:

1. Melas'tan renk giderimi: Şeker ve glikoz endüstrisinde doğrudan kullanılan bir testtir. Bu test, renk giderimi uygulamasında aktif karbonun performansını değerlendirmek için kullanılır.

2. Metilen mavisi adsorpsiyonu: Büyük moleküllerin adsorpsiyonu konusunda medikal alanda kullanım için uygunluğunu gösteren bir testtir.

3. İyot adsorpsiyonu: Aktif karbonun BET yüzey alan ölçümünde kullanılan bir testtir. Bu yöntem, karbonun mikroporöz ve mezoporöz yapısını belirlemek için kullanılır.

4. Fenol adsorpsiyonu: Aktif karbonun içme suyunda kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla kullanılan bir testtir.

5. Bütan ve karbon tetra klorür adsorpsiyonu: Çözücülerin geri kazanımı, gaz fazından koku giderme gibi işlemlerde kullanılabilme yeteneğini değerlendirmek için uygulanan bir testtir.

6. Gözenek büyüklüğü ve etkili yüzey alanının yapısının Belirlenmesi için Çeşitli Yöntemler: Kelvin Denklemi, T-Metodu, Potansiyel Teori ve BET Eşitliği (Denklemi) gibi çeşitli yöntemler, aktif karbonun gözenek büyüklüğü ve etkin yüzey alanının yapısını anlamak için kullanılır (Çiçek, 1998)

Aktif Karbon İmalatı:

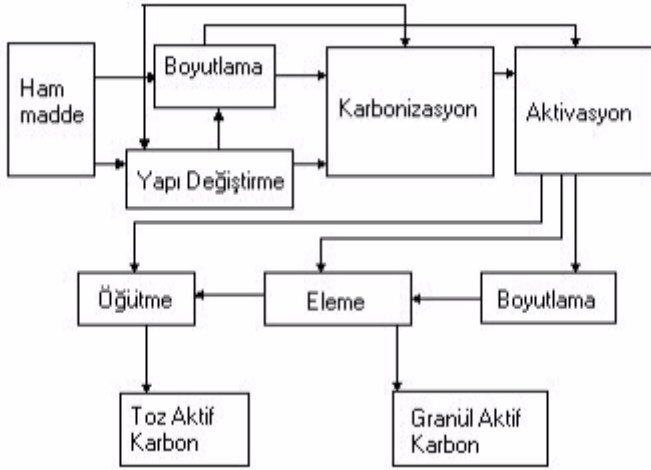
Aktif karbon üretiminde genellikle iki temel yöntem kullanılmaktadır: kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon. Şekil 2'de, aktif karbonun üretim aşamaları gösterilmiştir. Genel olarak, aktif karbonun üretimi üç aşamadan oluşmaktadır (Thote ve ark., 2010):

1.Bünyedeki suyun uzaklaştırılması (Dehidrasyon): Bu aşama, hammaddenin su içeriğinin azaltılması için gerçekleştirilir. Su, aktif karbonun istenen özelliklerini etkileyebileceğinden, dehidrasyon işlemi önemlidir.

2.Organik maddelerin elemental karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (Karbonizasyon): Bu aşamada, hammaddenin organik maddeleri, yüksek sıcaklıklarda ve düşük oksijen koşullarında elemental karbona dönüştürülür. Ayrıca, karbon olmayan partiküller de uzaklaştırılır.

3.Katranın yanması ve por genişlemesi (Aktivasyon): Aktivasyon aşamasında, karbonizasyon ürünü olan karbon, yüksek sıcaklıklarda bir gaz akışı içinde reaktan gazlarla temas ettirilir. Bu süreçte, karbon yüzeyinde gözenekler oluşur ve poroz yapısı genişler. Aynı zamanda, katranın yanması bu poroz yapının oluşumunu destekler.

Bu üç aşama, aktif karbonun istenilen özelliklere sahip olmasını sağlayan temel süreçleri içerir.



Şekil 2. Aktif karbonun imalat şeması (Doğan, 1989).

Hammaddenin Belirlenmesi:

Aktif karbon üretimi için kullanılacak hammaddenin seçimi, bir dizi önemli kriteri içermelidir. Bu kriterler şunlardır:

1. **Üretim Verimliliği:** Hammaddenin aktif karbon üretiminde yüksek verimlilik sağlaması önemlidir. Verimlilik, hammadde kullanımının etkili bir şekilde gerçekleştirilmesini ve istenilen aktif karbon özelliklerinin elde edilmesini içerir.
2. **İnorganik Madde İçeriği:** Aktif karbonun kalitesi üzerinde olumsuz etkisi olan yüksek inorganik madde içeriği önlenmelidir. Bu, üretilen aktif karbonun belirli uygulamalarda etkin ve güvenli bir şekilde kullanılmasını sağlar.
3. **Düşük Maliyet ve Kolay Elde Edilebilirlik:** Hammaddenin düşük maliyetli olması ve kolayca temin edilebilir olması, ticari açıdan avantajlıdır. Bu, aktif karbon üretim sürecinin ekonomik olmasını sağlar.

4. **Depolama Sürecinde Dayanıklılık:** Hammaddenin depolama sürecinde bozulmaması önemlidir. Bu, hammaddenin uzun süre depolanabilmesini ve üretim sürekliliğini sağlar.
5. **Kolay Aktive Edilebilme:** Hammaddenin aktive edilme sürecinin kolay ve etkili bir şekilde gerçekleştirilebilmesi, üretim verimliliği açısından kritiktir.

Ticari olarak kullanılan aktif karbonlar genellikle odun, kömür (turba, linyit, taş kömürü, mangal kömürü), kemik, tarımsal atıklardan kabuklar (hindistan cevizi, pirinç, buğday, kakao, narenciye, fındık), meyve çekirdekleri ve yağ ürünlerinden çeşitli aktivasyon yöntemleriyle elde edilirler. Tarımsal kökenli atıkların tercih edilmesi, kolay ulaşılabilir olmaları, düşük maliyetli olmaları, yenilenebilir kaynaklardan gelmeleri ve yüksek kar potansiyeline sahip olmaları gibi avantajlara sahiptir (Thote ve ark., 2010).

Fiziksel Aktivasyon:

Fiziksel aktivasyon, aktif karbon üretim sürecinde iki temel kademedeki oluşan bir yöntemdir: karbonizasyon ve aktivasyon.

1. **Karbonizasyon (Pirolisis):** Bu aşama, başlangıç malzemesinin inert bir atmosfer altında genellikle 600-650°C sıcaklıkta işlenmesini içerir. Karbonizasyon sırasında, başlangıç malzemesinde bulunan oksijen ve hidrojen gibi elementler uzaklaştırılır, böylece gözenekli bir karbon iskeleti oluşturulur. Bu aşama, gözenek yapısının oluşturulmasında bir başlangıç adımındır.
2. **Aktivasyon:** Karbonize edilmiş malzeme, genellikle 850-950°C arasındaki sıcaklıklarda, gaz fazında bir aktivasyon ajanı ile işleme tabi tutulur. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktivasyon ajanları arasında su buharı, karbon dioksit (karbondioksit) veya bunların karışımları yer alır. Bu aşamada, karbonun yanması sonucu ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdaki uzaklaşması

gerçekleşir. Bu süreç, gözenek hacminin ve yüzey alanının büyük ölçüde artmasını sağlar.

Fiziksel aktivasyonun yaygın olarak kullanılan aktivasyon ajanları su buharı ve karbon dioksittir. Ancak, endüstriyel uygulamalarda klor, kükürt buharları, sülfür dioksit (SO₂), amonyak ve diğer bazı gazlar gibi nadir durumlarda farklı aktivasyon ajanları da kullanılabilir.

Bu işlem, elde edilen aktif karbonun gözenekli yapısını ve yüzey özelliklerini belirleyen önemli bir aşamadır (Thote ve ark., 2010).

Kimyasal Aktivasyon:

Kimyasal aktivasyon, aktif karbon üretiminde başlangıç malzemesi ile belirli bir kimyasal maddenin etkileşime girmesiyle gerçekleşen bir süreçtir. Bu süreç, genellikle 500-900°C arasında bir sıcaklıkta tek bir aşamada gerçekleşir. Kimyasal aktivasyonun bazı avantajları şunlardır:

1. **Basitlik:** Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona göre daha basit bir süreçtir.
2. **Düşük Sıcaklıklar:** Fiziksel aktivasyon sürecine göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir, bu da enerji maliyetlerini düşürebilir.
3. **Yüksek Verim:** Kimyasal aktivasyon genellikle daha yüksek verimli ürünler elde etme avantajına sahiptir.
4. **Gelişmiş Gözenek Yapısı:** Kimyasal aktivasyon, elde edilen aktif karbonun gözenek yapısını daha etkili bir şekilde kontrol etme yeteneğine sahiptir.
5. **Kimyasalın Geri Kazanılabilirliği:** Çoğu kullanılan kimyasal, geri kazanılabilir olup süreç sırasında yeniden kullanılabilir.

Kimyasal aktivasyon sürecinde, başlangıç malzemesi bir kimyasal maddenin çözeltisi ile karıştırılır. Ardından, kimyasal

emdirilmiş malzeme inert bir ortamda belirli sıcaklıklarda aktifleştirilir ve son üründen kullanılan kimyasalın uzaklaştırılması için yıkanır.

Bu süreç, aktif karbon üretiminde gözenekli yapının ve özelliklerin kontrol edilmesini sağlayan etkili bir yöntemdir (Çiçek, 1998).

Aktif Karbonun Kullanım Alanları:

Aktif karbon, çözeltilerden kirliliklerin uzaklaştırılması konusunda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sıvı faz uygulamaları ile gaz faz uygulamalarında farklı özelliklere sahip aktif karbonlar kullanılmaktadır.

Katı partiküller, organizmalar (plankton, bakteri, mantar), çeşitli inorganik tuzlar (sodyum, kalsiyum, demir ve mangan sülfürleri ve klorürleri), organik kimyasallar, pestisitler, endüstriyel çözücüler gibi unsurlar, yer altı sularında ve yüzey sularında bulunabilir. Bu maddeler suda istenmeyen tat, koku ve renk değişimine neden olabilir. İçme sularından, yer altı sularından, endüstriyel ve evsel atık sularından kirliliklerin giderilmesinde aktif karbon etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

Aktif karbonun kullanım alanlarından biri, Birinci Dünya Savaşı'nda zehirli gazların kullanılması nedeniyle üretilen gaz maskeleridir. Kimyasal savaş tehlikesinin devam etmesi üzerine, gaz maskelerinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ayrıca, cilt üzerinden insan vücuduna nüfuz eden sinir gazlarına karşı koruyucu giysilerde aktif karbon kullanılmaktadır.

Kimyasal endüstrilerde, saf gazların üretimi, zehirli gazlara karşı koruma, havalandırma sistemleri, sıkıştırılmış havadaki kompresör yağlarının uzaklaştırılması, kirliliğin havanın saflaştırılması gibi birçok gaz saflaştırma işleminde aktif karbonun kullanımı yaygındır. Doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, karbondioksit ve CO gibi gazlardan safsızların uzaklaştırılması gibi diğer kullanım alanları da bulunmaktadır (Aygün, 2002).

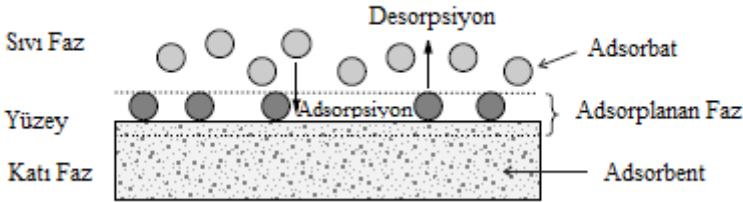
Karbondioksit Adsorpsiyonu:

Adsorpsiyon:

Adsorpsiyon, bir maddenin diğerk bir madde üzerinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artmasıdır (Kirk Othmer, 2021). Bu süreçte, atom, iyon veya moleküller bir katı yüzeyde tutunur (Yang, 2003).

Adsorpsiyon ve absorpsiyon terimleri arasındaki farka dikkat etmek önemlidir. Adsorpsiyon, maddenin bir fazın yüzeyinde tutunması anlamına gelirken, absorpsiyon, madde içerisine doğru yayılmasını ifade eder. Yani, adsorpsiyon katı bir yüzeyde gerçekleşirken, absorpsiyon bir maddenin başka bir maddenin içine nüfuz etmesidir. Eğer adsorpsiyon ve absorpsiyon olayları bir arada oluyor ve ayırt edilemiyorsa, buna sorpsiyon denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon adı verilir.

Şekil 3'de adsorpsiyon, absorpsiyon ve sorpsiyon olayları görsel olarak açıklanmıştır.



Şekil 3. Adsorpsiyonun temel kavramları (Diaz &ark., 2004).

Adsorpsiyon, katı yüzeydeki moleküller arasındaki dengelememiş kuvvetlerin etkileşimi sonucunda, akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküller arasında meydana gelir. Eğer kütle transferi katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olaya desorpsiyon denir.

Adsorpsiyon derecesi, bir dizi faktöre bağlı olarak değişir. Bu faktörler arasında adsorplananın ve adsorbentin cinsi, sıcaklık, adsorplanan maddenin derişimi veya basıncı, adsorban ile

adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik gibi etkenler bulunur. Ekonomik açıdan başarılı bir adsorpsiyon prosesi, kullanılan adsorbanın kolay bulunabilir ve ucuz olması ile ilişkilidir.

Adsorpsiyon prosesi genellikle çözüldüden çözünen kısmın önce adsorbent etrafındaki film tabakasına taşınması, ardından film tabakasından adsorbent yüzeyine ve nihayet yüzeyden iç kısımdaki aktif yerlere taşınması aşamalarını içerir (Fomina & Gadd, 2014)

Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban olarak adlandırılırken, adsorbe edilen madde adsorbat olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon temel olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır. Ancak, çözülmüş taneciklerle adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir gazın fiziksel olarak katı bir yüzeye tutunmasını içerir. Bu süreçte adsorbant genellikle ısı ile işlemle (sıcaklık salınımlı adsorpsiyon) veya basınç düşürme yoluyla (basınç salınımlı adsorpsiyon - PSA) geri kazanılır. Karbondioksit yakalanmasında yaygın olarak kullanılan adsorbantlar arasında aktif karbon, alümina, metal oksitler ve zeolitler bulunmaktadır.

Mevcut adsorpsiyon sistemleri, büyük çaplı baca gazı ayırmaları için her zaman uygun olmayabilir. Büyük çaplı tesislerde, adsorbantların düşük kapasiteleri ciddi zorluklara neden olabilir. Ayrıca, baca gazı akımlarının yüksek karbondioksit derişimine ihtiyaç duyması önemlidir, çünkü genellikle mevcut adsorbantların seçiciliği düşüktür. Örneğin, zeolitlerin suyu adsorplama ilgisi karbondioksit'yi adsorplama ilgisinden daha yüksektir (Zhao & ark., 2007).

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, moleküllerin veya atomların genellikle bir kovalent bağ oluşturarak yüzeye yapıştığı bir süreçtir. Adsorban

yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerlere yerleşmeye çalışırlar. Kemisorpsiyon entalpisi, fizisorpsiyon entalpisinden daha büyük olup, tipik olarak -200 kJ mol^{-1} civarında değerlere sahiptir.

Kemisorpsiyonda, adsorplanan molekül ile yüzey arasındaki uzaklık fizisorpsiyona göre daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir. Bu nedenle, kemisorpsiyon sonucunda yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçalar bulunabilir, bu da katı yüzeylerin reaksiyonları katalize edebilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki karşılaştırma şu şekilde yapılabilir:

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına; kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyonu ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.
2. Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonu ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklüktedir.
3. Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi arasında meydana gelebilir, ancak kimyasal adsorpsiyon, özel bir kimyasal etkileşim olduğunda gerçekleşir.
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır, ancak kimyasal adsorpsiyon hızını aktivasyon enerjisi belirler.
5. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azalırken, kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tek moleküllü şekilde olabilir, fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.

7. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğu için adsorplanmış bir gaz, sıcaklığı yükseltip, basıncı düşürülerek kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir (Gökhan, 2014).

Elektrostatik Adsorpsiyon

Aktif karbon üzerine çözeltilerin adsorplanması, elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Bu süreçte, negatif yüklü karbon tanecikleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim, difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu nedenle adsorpsiyonun verimliliğini artırır. Aktif karbonun yüzeyindeki elektriksel özellikler, çözeltideki yüklenmiş moleküllerin veya iyonların karbon üzerinde tutunmasında önemli bir rol oynar.

Özellikle karbondioksit adsorpsiyonu, katı-gaz yüzey etkileşimine dayanır ve genellikle fiziksel bir adsorpsiyon olarak kabul edilir. Bu süreçte, karbon yüzeyi ile karbondioksit molekülleri arasında çeşitli etkileşimler meydana gelir, bu da karbondioksit'nin karbon yüzeyine adsorplanmasına neden olur. Elektriksel çekim kuvvetleri, bu fiziksel adsorpsiyon sürecinde etkili olan bir faktör olabilir, ancak karbondioksit'nin karbon yüzeyine adsorpsiyonu genellikle van der Waals kuvvetleri gibi diğer etkileşimlerle de ilişkilidir. Bu adsorpsiyon süreci genellikle düşük sıcaklıklarda ve belirli basınç koşullarında gerçekleşir.

Bu bağlamda, aktif karbon üzerindeki elektriksel çekim kuvvetleri, çözeltilerden adsorplanan maddelerin tutunmasını ve adsorpsiyon verimliliğini belirleyen önemli bir faktördür.

Aktif Karbona karbondioksit Adsorpsiyonuna Etki Eden Parametreler:

Birçok araştırmacı tarafından aktif karbona karbondioksit adsorpsiyonu ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmış ve adsorpsiyona etki eden parametreler ve bu parametrelerin prosesi nasıl etkilediği incelenmiştir. Adsorpsiyonda temel iki bileşen adsorbe edici malzeme olan aktif karbon ve adsorbe edilen karbondioksit gazıdır. Bu iki temel bileşen ile gerçekleşen adsorpsiyon, katı-gaz etkileşimli fiziksel bir adsorpsiyondur. Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve partikül boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değerı ve sıcaklıktır.

Adsorbentin Yüzey Alanı

Aktif karbon üzerinde karbondioksit adsorpsiyonuyla ilgili yapılan çeşitli araştırmalar, adsorpsiyona etki eden parametreleri ve bu parametrelerin süreci nasıl etkilediğini incelemiştir. Adsorpsiyon sürecinde temel iki bileşen, aktif karbon (adsorbent) ve karbondioksit gazı (adsorbat), arasındaki katı-gaz etkileşimli fiziksel bir adsorpsiyonu içerir. Bu bağlamda, adsorpsiyon üzerinde etkili olan faktörler şunlardır (Karaman, 2010). Adsorbanın yüzey alanının belirlenmesi zor olduğundan adsorbanın birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı dikkate alınır. Adsorbanın yüzey alanı arttıa adsorplanan madde miktarı da artmaktadır (Baran 2012).

Adsorbentin Tanecik Boyutu

Aktif karbonun yapısı ve partikül boyutu, adsorpsiyon performansını etkiler. Daha küçük partikül boyutu ve özel bir yapı, adsorbanın karbondioksit moleküllerini daha etkili bir şekilde tutmasına olanak tanır. (Gündüzoğlu, 2008)

Adsorbatın özünürlüğü

Adsorbatın özünürlüğü, adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlük arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki içerir. Lundelius kuralına göre, çözültideki çözünürlük arttıa

çözücü ve çözelti arasındaki bağ kuvveti güçlenir ve bu durum adsorpsiyon derecesini azaltır (Fomina&Gadd, 2014). Özellikle organik bileşiklerde, çözeltideki çözünürlük ve adsorpsiyon arasındaki bu ters ilişki, bir diğer kural olan Traube'nin kuralı ile de bağlantılıdır.

Traube'nin kuralı, organik bileşiklerde zincir uzunluğunun artmasıyla birlikte bileşiğin karbon atomu sayısının arttığını belirtir. Karbon sayısının artması, organik bileşiğin çözünürlüğünü azaltacak ve adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyecektir (Gündüzoğlu, 2008). Bu durum, uzun zincirli organik moleküllerin katı yüzeylere daha fazla adsorplanma eğiliminde olduğunu gösterir. Uzun karbon zincirleri, adsorbatın yüzey ile etkileşimini artırabilir ve bu da adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkileyebilir. Bu kural, organik bileşiklerin adsorpsiyon özelliklerini anlamak ve kontrol etmek için kullanışlı bir rehber olabilir.

Adsorbatın İyon Yükü

İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon genellikle azalır. Yüklü moleküllerin adsorpsiyonu, özellikle çoğu katı yüzeyler üzerinde, nötr moleküllere kıyasla daha düşük olabilir. Bu durum, yüklü grupların yüzeyler arasındaki elektriksel itme kuvveti nedeniyle olabilir. Katı yüzeyler genellikle bir yük taşır ve zıt yüklü iyonlar arasındaki itme, adsorpsiyonu azaltabilir.

Bu nedenle, iyonlaşmış veya yüklü moleküllerin adsorpsiyon davranışları, nötr moleküllere göre farklılık gösterebilir. Bu durum, yüzey kimyası, yüzey yükü, pH değeri ve adsorbat ile adsorban arasındaki elektriksel etkileşimler gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir. Adsorpsiyonun anlaşılması ve kontrol edilmesi, çeşitli parametrelerin dikkate alınmasını gerektirir (Gündüzoğlu, 2008).

Ortam Sıcaklığı

Sıcaklığın artması iki önemli etkiye sahiptir (Wang&Li, 2007).

1. **Difüzyon Hızının Artması:** Sıcaklık arttıkça, çözeltinin yoğunluğu genellikle azalır ve bu durum adsorban moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru difüzyon oranını artırabilir. Sıcaklık arttıkça, moleküllerin kinetik enerjileri artar ve bu da difüzyon hızını artırabilir. Bu durum, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyine ulaşma ve gözeneklere nüfuz etme yeteneklerini iyileştirebilir.
2. **Adsorpsiyon İşleminin Denge Kapasitesinin Değişimi:** Adsorpsiyon işlemi genellikle endotermik veya ekzotermik olabilir. Sıcaklık değişiklikleri, adsorpsiyon denge kapasitesini etkileyebilir. Endotermik adsorpsiyon reaksiyonları genellikle sıcaklık arttıkça artar, bu da denge kapasitesinin arttığı anlamına gelir. Ekzotermik adsorpsiyon reaksiyonları ise genellikle sıcaklık arttıkça azalır. Bu etkiler, adsorpsiyonun termal olarak nasıl tepki verdiğini anlamak için önemlidir.

Sıcaklık, adsorpsiyon süreçlerini anlamak ve optimize etmek için dikkate alınması gereken kritik bir parametredir.

Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri pH seviyesidir. Adsorpsiyon olayı, çözeltinin pH düzeyi tarafından etkilenebilir. Bu etki, hidrojen (H⁺) ve hidroksil (OH⁻) iyonlarının adsorbe olma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Asidik veya bazik bir bileşiğin iyonlaşması, adsorpsiyon miktarını etkileyebilir. pH değeri, iyonların adsorpsiyonunu yönlendirebilir ve adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltilerdeki iyonların davranışını belirleyebilir.

Asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşması, adsorpsiyonu etkileyebilir. Ayrıca, farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma eğiliminde olduğu gözlemlenebilir. Özellikle anyonik iyonların adsorpsiyonu, düşük pH değerlerinde daha etkili olabilir ve bu durum iyon giderme verimini artırabilir. Genel olarak, tipik organik kirleticilerin suda adsorpsiyonu, pH düzeyinin azalmasıyla birlikte artma eğilimindedir (Guo, Chang & Xie, 2006).

Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon olayında, adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eden kritik bir faktördür. Genel olarak, bir maddenin adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin çözeltideki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki bulunmaktadır. Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki bu ilişki, adsorbat-çözelti arasındaki bağın kırılmasıyla önce çeşitli şekillerde açıklanabilir.

Çözünürlük ne kadar büyükse, adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar güçlüdür ve bu durum adsorpsiyon miktarının azalmasıyla sonuçlanır. Su ve atık sulardaki bileşikler genellikle iyonik türde bulunur veya bulunma potansiyeline sahiptir. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum, nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Bu durum, kompleks bileşikler için iyonlaşmanın etkisinin daha az önemli olduğunu gösterir.

Polar olan bir madde, polar olmayan bir çözelti içinde polar bir adsorbant tarafından daha güçlü bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahip olduklarından dolayı zor adsorbe olurlar. Ancak çok çözünen bileşikler kolaylıkla adsorbe olabilirler. Bu nedenle, çözünürlük faktörü adsorpsiyon olayında önemli bir rol oynamaktadır (Gündüzoğlu, 2008).

Karbondioksit Yakalama Yöntemleri :

karbondioksit tutmada birçok metot mevcuttur. Bu metotların başlıcaları:

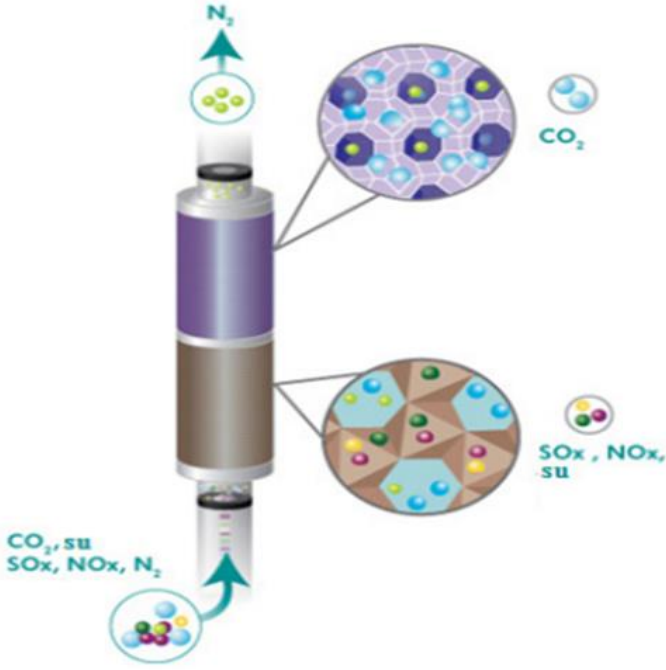
- Adsorpsiyon ile Yakalama
- Membranlarla Ayırma
- Absorpsiyon ile Yakalama
- Kriyojenikler ile karbondioksit Ayrılması

Adsorpsiyon Yöntemiyle Yakalama

Adsorpsiyon, karbondioksit'in yüksek basınç altında gözenekli malzemelere (adsorban) tutunması ve etkiyen basıncın kaldırılması sonucu karbondioksit'yi geri bırakmasına dayanan bir ayırım metodudur. Bu süreç, bir gazın fiziksel olarak katı bir yüzeye tutunmasını içerir. Adsorbant genellikle ısıl işlemle (sıcaklık salınımlı adsorpsiyon) veya basınç düşürme yoluyla (basınç salınımlı adsorpsiyon) geri kazanılır. karbondioksit yakalanmasında yaygın olarak kullanılan adsorbantlar arasında aktif karbon, alümina, metal oksitler ve zeolitler bulunmaktadır.

Ancak, mevcut adsorpsiyon sistemleri büyük çaptaki baca gazı ayırmaları için uygun olmayabilir. Özellikle büyük tesislerde adsorbantların düşük kapasiteleri, ciddi zorluklara yol açabilir. Ayrıca, baca gazı akımlarının yüksek karbondioksit derişimine ihtiyaç duymaları, mevcut adsorbantların genellikle düşük seçiciliğinden kaynaklanan bir sorun olabilir. Örneğin, zeolitlerin suyu adsorplama ilgisi, karbondioksit'yi adsorplama ilgisinden daha yüksektir.

Dünya genelinde artan enerji ihtiyacı ve fosil enerji kaynaklarının azalması, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını küresel bir konu haline getirmiştir. Bu kaynakların sadece enerji üretimine katkıda bulunmakla kalmayıp aynı zamanda sera gazı emisyonlarını azaltması, özellikle küresel ısınma ile mücadelede kritik bir rol oynamaktadır. Biyokütle kaynaklarından üretilen biyoetanol, bu hedeflere ulaşmada önemli bir rol oynamaktadır. Hem enerji üretimini artırmak hem de sera gazı emisyonlarını azaltmak amacıyla biyoetanol üretimi, sürdürülebilir enerji çözümleri arasında öne çıkmaktadır.



Şekil 4. Adsorpsiyon yöntemiyle karbondioksit yakalama (Garcia&ark., 2003).

Aktif karbonda karbondioksit adsorpsiyonu, yanma işlemi sonrası baca gazı ortamında gerçekleşir. Bu işlem, genellikle 110-150 °C aralığındaki yüksek sıcaklık ve 1-4 bar aralığındaki düşük basınç koşullarında gerçekleşir. Endüstriyel ölçekte aktif karbon ile karbondioksit giderimi uygulandığında, adsorpsiyon verimini artırmak için sistem sıcaklığının düşürülmesi veya basıncının arttırılması gerekebilir. Ancak bu, ek sistemlerin uygulanmasını gerektirir ve dolayısıyla ek maliyetlere neden olabilir.

karbondioksit adsorpsiyonu, aktif karbon yüzeyindeki dengesiz Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşen fiziksel bir adsorpsiyon sürecidir. Fiziksel adsorpsiyon, termodinamik olarak tersine dönüşebilen bir süreçtir. Bu, düşük bir sıcaklık

artışıyla karbondioksit'in kolayca desorbe edilebileceği ve malzemenin tekrar kullanılabilmesi anlamına gelir. Bu rejeneratif özellik, maliyetleri düşürmek için malzemenin tekrar kullanılabilmesini sağlar.

Baca gazının sıcaklığı ve basıncının yanı sıra, ortamda başka gazlar da bulunabilir. (Dong ve ark., 2011).

Adsorpsiyon gazı ayırma, başlangıçta esas olarak hava arıtma uygulamaları tarafından tahrik edilen, emilim temelli teknolojiler kadar endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemleri, katı emici maddeler kullanır ve sıvı emici maddelere emilim üzerinde birçok avantajı vardır. Yüksek sıcaklığa ve daha iyi enerji verimliliğine, minimum basınç düşüşüne, sorbent sentezi için düşük maliyetli, çevreye zarar vermeyen ve kolayca atılabilen katı atıklara ve çok çeşitli çalışma sıcaklıklarına ihtiyaç yoktur. Bu nedenle, adsorpsiyon emilim, kriyojenik ayırma ve membran ayırma gibi diğer mevcut işlemler arasında en umut verici ve uyarlanabilir bir yöntem olarak düşünülebilir. Sorbentin rolü için birçok seçenek arasında, aktive edilmiş karbonlar diğerlerine kıyasla karbon dioksitin adsorpsiyonu için en uygun bulunmuştur. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı kinetik, yüksek yüzey alanı, daha iyi gözenek boyutu dağılımı vetermal stabilite sergilerler (Küçükgül, 2004).

Aynı zamanda nemsiz ve ucuzdurlar. Gazların veya buharların aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonu, gazların ayrıştırılması ve saflaştırılması, gaz depolama sistemleri, adsorpsiyon bazlı ısıtma ve soğutma sistemleri ve enerji depolama sistemleri gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Işık, 2012).

Absorpsiyon Yöntemiyle Yakalama

Kimyasal absorpsiyon, düşük ve orta kısmi basınçlı karbondioksit'nin ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. karbondioksit, asidik bir gaz olduğundan, karbon dioksitin baca gazından kimyasal absorpsiyonu, bazik çözücüler kullanarak

gerçekleşen asit-baz nötralizasyon reaksiyonuna dayanır. karbondioksit, kimyasal çözücülerle tepkimeye girerek zayıf bağlı ara ürünler oluşturabilir ve bu ürünler ısıtılarak tekrar eski formuna dönebilir. Reaksiyona giren çözücü, ısıtılarak yardımcıyla rejenerasyon yapılır ve saf karbondioksit elde edilir. Bu çözümler, doğal gazdan karbondioksit ayırmak için yaklaşık 60 yıl önce geliştirilmiş olup, hala bu amaçla kullanılmaktadır (Olajire, 2010).

Güç santralleri ve diğer endüstriyel tesisler, baca gazından karbondioksit'yi uzaklaştırmak için benzer çözümleri veya aynı teknolojiyi kullanmaktadır. Rafinerilerde hidrojen üretimi, amonyak üretimi veya diğer kimyasalların üretimi için baca gazından karbondioksit ayırmak için alternatif yöntemler de kullanılmaktadır (Anderson, 2004).

Yakalama uygulaması için gerekli olan teknoloji seçimi, karbondioksit'nin gaz akımındaki kısmi basıncı, ayrılması gereken karbondioksit miktarı, çözelti rejenerasyonu, safsızlıklara olan hassasiyet (asit gazlar, partiküller, istenen karbondioksit saflığı), sabit yatırım ve işletme maliyetleri, korozyon ve çevresel etkiler gibi birçok faktöre bağlıdır.

Membran Yöntemiyle Yakalama

Membranlar, belirli koşullarda seçici ve özgün geçirgenliğe sahip film tabakaları olarak tanımlanır. Yanma öncesi yakalama sistemlerinde, membranlar baca gazında düşük derişime sahip karbondioksit'yi az enerji maliyeti ile yakalamaya yardımcı olurlar. karbondioksit yakalama tekniklerinde kullanılan membranlar genellikle gaz ayırma membranları ve gaz absorpsiyon membranları olmak üzere iki ana grupta değerlendirilir.

Gaz ayırma membranları, bir gaz bileşeninin membranla olan kimyasal ve fiziksel etkileşim farklarına dayanarak, bu gazın membrandan diğer gaz bileşenine oranla daha hızlı geçmesini temel alır (Powell & Qiao, 2006). Porlu inorganik membranlar, polimerik membranlar, paladyum membranlar ve zeolitler, bu kategoride kullanılan örnekler arasında yer alır. Ancak gaz ayırma membranları

yüksek derecede ayırma için kullanılamazlar, bu nedenle kademeli membranlar veya gaz akımının tekrar geçirilmesi işlemi genellikle kullanılır, bu da enerji tüketiminin ve maliyetinin artmasına neden olabilir (Zimmerman & Koros, 1999).

Gaz absorpsiyon membranları da baca gazından karbondioksit'yi ayırmak için kullanılır. Kimyasal absorpsiyon ve membran ayırma teknikleri birleştirilerek etkili karbondioksit ayrılması amaçlanır. Gaz absorpsiyon membranları, gaz ve sıvı akışlarını temas ettiren mikroporlu katı membranlardır (Feron & Jansen, 1995). Bu membranlarda karbondioksit membrandan difüzyon ve absorbant sıvı tarafından gaz akımındaki diğer gaz bileşenlerinden seçici olarak ayrılır. Mikroporlu membranların temel avantajı, ekipmanların fiziksel boyutlarını ve gaz-sıvı temas sisteminin yükünü azaltmalarıdır. Ancak, kenetlenme, taşma ve köpüklenme gibi çeşitli problemler, gaz absorpsiyon membranlarının çalışmasını zorlaştırabilir (Feron & Jansen, 1997). Etkili ve seçici olarak karbondioksit geçirgenliğine sahip membranların geliştirilmesi hala zorlu bir ihtiyaçtır.

Kriyojenikler ile karbondioksit Ayrılması

Kriyojenik metotla saflaştırma, gaz karışımlarının kısmi yoğunlaştırılması ve düşük sıcaklıkta distilasyon ile gerçekleştirilir. Bu yöntem, yüksek saflıkta karbondioksit içeren kaynakları (%90) saflaştırmak için ticari olarak uygulanan bir sıvılaştırma yöntemidir. Bu proses, düşük sıcaklıklarda karbondioksit'nin dondurulması ve ardından sıvılaştırılması ile ayırma işlemini gerçekleştirir. Yüksek saflıkta sıvı fazda karbondioksit geri kazanımı sağlaması avantajlıdır, çünkü geri kazanılan karbondioksit'nin düşük hacimli olması taşınabilirliği kolaylaştırır ve karbondioksit'nin petrol geri kazanımı için enjeksiyon sahalarına pompalanabilir (Hart & Gnanendran, 2009).

Aktif karbonlar, karbondioksit adsorpsiyonu ve karbon yakalama ve depolama amaçları için önerilen en iyi seçeneklerden biridir. Daha düşük üretim maliyetleri, kolay sentezleme, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve farklı çalışma koşullarında daha yüksek

stabilite gibi avantajları diğer adsorbanlara göre üstün kılar. Aktif karbonun etkili kullanımı için dikkat çeken bir özellik, yüzey alanının büyüklüğüdür. Büyük yüzey alanı, adsorplamayı gerçekleştirecek gözenek hacminin fazla olması anlamına gelir.

Karbondioksit adsorpsiyonuna etki eden diğer önemli parametreler arasında aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı, sıcaklık ve basınç gibi özellikler bulunur. Aktif karbon numunelerinin yüzey alanı arttıkça, genellikle adsorpladıkları karbondioksit miktarı da artar. Mikro gözenek hacminin artması, genellikle karbondioksit adsorpsiyon miktarının artmasına neden olur, ancak bu artış her durumda gözlenmeyebilir.

Karbondioksitin bitki gelişimi için önemli bir besin elemanı olduğu göz önüne alındığında, karbondioksit gübrelemesi bitki yetiştiriciliği için önemli bir strateji olabilir. Bu yöntemle ortama verilen karbondioksit'nin bitki gelişimini arttırarak verimini en üst düzeye çıkarmak amaçlanır. Bitki yetiştiriciliğinde, karbondioksit miktarının 1000-1200 ppm civarında olmasının bitki gelişimi ve diğer özellikler üzerinde olumlu etkileri olduğu bulunmuştur.

Aktif karbon, karbon içeren hammaddelerden kimyasal veya fiziksel yöntemlerle üretilen bir katı adsorbenttir. Kimyasal aktivasyon işlemi, yüksek verimli ürün elde etme ve gelişmiş gözenek yapısı gibi avantajlara sahiptir. Tarımsal atıkların kullanılması, ucuz bir adsorbent üretimini mümkün kılar. Aktif karbonlar, gazların saflaştırılması, sulardan kirliliklerin giderilmesi gibi çeşitli alanlarda etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

KAYNAKÇA

Aygün, A. (2002). *Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü). ANDERSON, S.N.R., 2004. Prospects for carbon capture and storage technologies. Annual Review of Environment and Resources, 29 : 109-142.

Baran, E. (2012). *Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine bnin adsorpsiyonunun araştırılması* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Beton, İ. (2011). *Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbona Karbondioksit Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (Doctoral dissertation, Enerji Enstitüsü).

Çiçek, İ. (1998). *Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

DEMİR, E., & YALÇIN, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 70-79.

Diaz-Diez, M. A., Gómez-Serrano, V., González, C. F., Cuerda-Correa, E. M., & Macías-García, A. (2004). Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods. *Applied surface science*, 238(1-4), 309-313.

Doğan, A. (1989). *Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi* (Master's thesis, Anadolu Üniversitesi).

Dong, X. U., Zhang, J., Gang, L., Xiao, P., Webley, P., & ZHAI, Y. C. (2011). Effect of water vapor from power station flue gas on karbondioksit capture by vacuum swing adsorption with activated carbon. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(3), 169-174.

Feron, P. H. M., & Jansen, A. E. (1995). Capture of carbon dioxide using membrane gas absorption and reuse in the horticultural industry. *Energy conversion and management*, 36(6-9), 411-414.

Feron, P. H. M., & Jansen, A. E. (1997). The production of carbon dioxide from flue gas by membrane gas absorption. *Energy Conversion and Management*, 38, S93-S98..

Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology*, 160, 3-14.

Garcia-Garcia, A., Gregorio, A., Franco, C., Pinto, F., Boavida, D., & Gulyurtlu, I. (2003). Unconverted chars obtained during biomass gasification on a pilot-scale gasifier as a source of activated carbon production. *Bioresource technology*, 88(1), 27-32.

Gökhan, E. (2014). *Sepiyolitin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).

Guo, B., Chang, L., & Xie, K. (2006). Adsorption of carbon dioxide on activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15(3), 223-229..

Gülensoy, H., & Şengil, A. (1981). Aktif Karbon ve Üretimi..

Gündüzoğlu, G. (2008). Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.*

Hart, A., & Gnanendran, N. (2009). Cryogenic karbondioksit capture in natural gas. *Energy Procedia*, 1(1), 697-706.

IŞIK, H. A. (2012). Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması/Characterization of activated carbons produced from agricultural waste with various techniques and application of dyestuff removal in batch system.

Karaman, İ. (2010). *Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

KIRK OTHMER, O. T. H. M. E. R. (2021). *Encyclopedia of chemical technology*. WATCHER.

KÜÇÜKGÜL, E. Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 41-56.

Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A., & Maestri, D. M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial crops and products*, 23(1), 23-28.

Olajire, A. A. (2010). karbondioksit capture and separation technologies for end-of-pipe applications—A review. *Energy*, 35(6), 2610-2628.

Powell, C. E., & Qiao, G. G. (2006). Polymeric karbondioksit/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science*, 279(1-2), 1-49.

Thote, J. A., Iyer, K. S., Chatti, R., Labhsetwar, N. K., Biniwale, R. B., & Rayalu, S. S. (2010). In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon*, 48(2), 396-402.

Wang, S., & Li, H. (2007). Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes and pigments*, 72(3), 308-314.

Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and applications*. John Wiley&Sons. Inc., Hoboken, New Jersey..

Zhao, Z., Cui, X., Ma, J., & Li, R. (2007). Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(3), 355-359.

Zimmerman, C. M., & Koros, W. J. (1999). Entropic selectivity analysis of a series of polypyrrolones for gas separation membranes. *Macromolecules*, 32(10), 3341-3346.

BÖLÜM II

Jeolojik Materyallerin Ağır Metal Gideriminde Kullanımı

Mehmet Fatih DİLEKOĞLU¹

Giriş

Son yıllarda artan sanayileşme ve insan faaliyetleri, çevrenin kirliliğini artırmakta ve bunun sonucunda insan sağlığını etkilemektedir. Endüstri faaliyetleri büyük miktarda atığa neden olmakta ve bu atıklar topraklara, havaya ve su sistemlerine boşaltılmaktadır (Wang & Peng, 2010). Çevremiz genellikle ağır metaller (Lin & Juang, 2002), katyonik ve anyonik iyonlar, yağ (Wang & Peng, 2010), boyalar (Abd El Latif & ark., 2010), gazlar ve organikler (Eriksson & ark., 2002) gibi birçok kirletici içermektedir; bu kirleticiler ekosistemler üzerinde zehirli ve toksik etkilere sahiptir. Bu kirleticilerin uzaklaştırılması maliyet etkili teknolojiler gerektirir. Adsorpsiyon uzun süredir kirlilik kontrolü

¹ Doç. Dr. Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

için yüksek verimli ve düşük maliyetli bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Du & ark., 2005). Adsorpsiyon, belirli bileşenlerin gaz veya sıvı fazının yüzeyine seçici olarak transfer edildiği bir ayrılma sürecidir (Masel, 1996). Çoğu durumda, birçok adsorbat türüne karşı adsorpsiyon davranışı iyi bilinmekte ve uygulama için bilimsel çalışmalardan öneriler elde edilebilmektedir. Adsorbat ve adsorban arasındaki çekim türüne bağlı olarak, 4 tür adsorpsiyon tanımlanabilir (Slejko, 1985): Değişim (iyon değişimi), Fiziksel, Kimyasal ve Özgül adsorpsiyon.

Fiziksel adsorpsiyon, uygulamaların çoğunlukla temel prensibidir, çünkü artan uygulamaları ve hava kirliliğini kontrol etmek için işe yarar. Bununla birlikte, zayıf Vander Waals çekim kuvvetlerine sahip olması nedeniyle düşük entalpi değerlerine ($20-40 \text{ kJ mol}^{-1}$) sahiptir. Fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi de çok düşüktür ve bu nedenle pratikte geri dönüşümlü bir süreçtir (Do, 1998); bu süreç, sıcaklık, basınç, özgünlük, adsorbatın doğası ve adsorbanın yüzey alanı gibi birçok faktörden etkilenebilir, adsorbanın yüzey alanı arttıkça adsorpsiyonun miktarı artar. Bu nedenle ince toz halindeki metaller ve büyük yüzey alanına sahip gözenekli maddeler iyi performans gösterir. Farklı kirleticilerin atık sularından, kirlenmiş havadan ve topraktan uzaklaştırılması için çeşitli adsorbanlar geliştirilmiştir. Çoğu kirletici için uygun adsorbanların bulunabileceği söylenebilir. Tarih boyunca birçok adsorban, etkilenen ortamlardan kirleticilerin uzaklaştırılması için incelendi, örneğin elma posası ve buğday sapı (Robinson, Chandran & Niğam, 2002), aktif karbon, kil ve zeolit (Chen, Tsao & Wang, 2011). Aktif karbon, kirletici tedavisi için başarıyla kullanılmış ve organik malzemelerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle en yaygın kullanılan adsorban olmuştur (Chen, Tsao & Wang, 2011) ve etkinliği ve çok yönlülüğü nedeniyle (Purkait & ark., 2007). Ancak, sınırlı bir doğal kaynak olması, mikroporöz yapısının neden olduğu hacimli adsorbatın yavaş adsorpsiyon kinetiği ve düşük adsorpsiyon kapasitesi, atık sorunları ve ayrıca yeniden üretimin yüksek maliyeti ve zorluğu nedeniyle, ucuz, etkili adsorban türevlerini araştırmak önemli hale gelmiştir (Joo, Park & Yi, 2009).

Dikkatler, düşük maliyetli kirletici uzaklaştırma kapasitesine sahip yerel olarak bulunan zeolitler, kil gibi çeşitli doğal adsorbanlara odaklanmıştır (Babel & Kurniawan, 2003). Zeolit, Hindistan, Kenya, Senegal ve Tanzania gibi ülkelerde dezenfeksiyon için kullanılmıştır. Fluorürün kırmızı toprak, ham Boksit, ham bentonit, kaolinit kil ve ham deniz sedmanı gibi malzemelerle uzaklaştırılması uygulanmıştır. Ayrıca, farklı mineral adsorbanlar aracılığıyla çinkonun uzaklaştırılması, ham bentonit, klinoptilolit, chabazit, vermiculite, montmorillonit, zeolit ve killer de dahil olmak üzere değerlendirilmiştir. Kil ve hidrotalktit, zeolit gibi birçok adsorban, su ve atık sulardan nitratin uzaklaştırılması için kullanılmıştır (El-Said, 2019).

Kirletici Türleri:

Ağır Metaller:

Hava, toprak ve suda ağır metallerin bulunması, canlı türleri için zararlıdır. Civa (Hg), sinir sistemi, böbrekler ve görme üzerinde hasara neden olabilir. Kurşun (Pb), anemi, böbrek hasarı, sinir sistemi bozulması, protein sentez yeteneğine zarar verme vb. neden olur. Kadmiyumun insana maruz kalması, kanseri tetikler, mukoza zarı tahribatına, böbrek hasarına, kemik hasarına neden olabilir ve ayrıca progesteron ve testosteron üretimini etkiler. Arsenik (As), cilde, gözlere ve karaciğere zarar verebilir, aynı zamanda kansere neden olabilir (Ong & ark., 2014). Dünya Sağlık Örgütü, içme suyundaki çinkonun (Zn^{2+}) maksimum kabul edilebilir konsantrasyonunu 5.0 mg/L olarak önermiştir (Mohan & Singh, 2002). İzin verilen limitlerin üzerindeki Zn^{2+} , toksiktir (Bhattacharya, Mandal, & Das, 2006).

Boyar maddeler:

Boyalar, tekstil, yün, deri, kağıt ve lifleri renklendirmek için uygun olan renkli bileşiklerdir. Günümüzde, farklı kimyasal yapıya sahip 10.000'den fazla boya ticari olarak bulunmaktadır (Arivoli, & Henkuzhali, 2008). Boyaların su içinde yüksek çözünürlüğü, çevreye yaygın bir şekilde dağılmalarına neden olur, bu da tarım

ürünlerine, su yaşamına ve insan sağlığına zarar verir (Zhao&ark., 2011).

Antibiyotikler:

Antibiyotikler, çeşitli bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek için güçlü ilaçlar olduğu kanıtlanmıştır (Anggrainin&ark., 2014). Antibiyotiklerin aşırı kullanımı çevresel sorunlara katkıda bulunur; verilen dozun yaklaşık %30-90'u insan veya hayvan vücudunda ayrılamaz ve genellikle etkin bileşen olarak atılır (Putra&ark., 2009).

Biyosidler :

Piyasada birçok biyosit bulunmaktadır ve bunların çoğu geniş bir antimikrobiyal aktivite spektrumuna sahiptir (Ong&ark., 2014). Biyosit içeren atıkların bertarafı ve biyosit içeren atık suyun doğrudan boşaltılması, çevreye ciddi ve potansiyel olarak uzun süreli zarar verebilir.

İnorganik Kirleticiler :

Florozis, dünya çapında en az 25 ülkede endemik hale gelmiş ve milyonlarca insanı etkilemiştir (Chatuverdi&ark., 1990). Florür, diş minesinin kalsifikasyonu için kabul edilebilir sınırlar içinde bulunduğu (1.0–1.5 mg/L) faydalıdır (WHO, 1984). Benzer şekilde, içme suyundaki nitrattaki aşırı miktarda metemoglobinemi veya mavi bebek hastalığına neden olabilir.

Gazlar:

Karbon dioksitin (CO₂) küresel atmosferik konsantrasyonu, birincil sanayi çağında 280 ppm iken şu anda 370 ppm'nin üzerine çıkmıştır ve bu yüzyılın sonuna kadar 500 ppm'nin üzerine çıkması beklenmektedir (Watson, 2001).

Amonyak:

Amonyakın yüksek konsantrasyonu, çözünmüş oksijenin keskin bir şekilde azalmasına ve sucul organizmalar üzerinde belirgin toksisiteye neden olabilir (Wang&Peng, 2010).

Nitratlar:

Yer altı sularındaki nitrat (NO_3^-) kirliliği, 1970'lerden bu yana giderek artarak ciddi bir çevresel tehdit haline gelmiştir. Tarımda gübrelerin aşırı kullanımı, bu iyonun büyük miktarlarda yeraltı ve yüzey sularına sızmasına neden olur. Bitkilerin veya suların yüksek NO_3^- içeriğini içtikten sonra, sığırdada 30 dakika ila 4 saat içinde akut zehirlenme meydana gelebilir (Zhou&ark., 2007)

Adsorpsiyon ile Kirleticilerin Bertarafı

Adsorpsiyon, hem organik hem de inorganik su kirleticilerinin uzaklaştırılması için etkili bir tedavi yöntemlerinden biridir. Genel olarak, doğa dostu jeolojik malzemeler olan kil, kil mineralleri ve kumtaşı gibi malzemeler, sürekli negatif şarjları ve negatif iyonlaşmış yüzeyleri nedeniyle katyonik boyaların ve yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorbanlar olarak kabul edilmektedir (Rytwo, Tropp & Serban, 2002).

Yukarıda belirtilen sorunlardan dolayı, son yıllarda pahalı aktif karbonun yerine alternatif adsorbanların üretimi üzerine araştırma ilgisi artmıştır.

Zeolitler ve kil mineralleri, topraktaki önemli inorganik bileşenlerdir. Soğurma yetenekleri, yüksek yüzey alanları ve değişim kapasitelerinden gelmektedir. ABD, Yunanistan, Birleşik Krallık, İtalya, Meksika, İran, Rusya ve Ürdün, doğal kil minerallerinin büyük yataklarıyla tanınmaktadır (Babel&Kurniawan, 2003).

Bazı Kil Türleri ve Kullanımları

Kil, boyut ve mineraloji farklılıklarıyla diğer ince taneli topraklardan ayrılmaktadır. Jeologlar ve toprak bilimciler genellikle bir parçacık boyutunda ayırımın 2 μm 'de (kilin siltten daha ince olması); sedimentologlar genellikle 4–5 μm kullanır ve kolloid için kimyacılar 1 μm olarak tanımlar (Guggenheim & Martin 1995).

Akademik kaynağa bağlı olarak, üç veya dört ana kil grubu bulunmaktadır: kaolinit, montmorillonit – smectite, illit ve klorit. Bu

kategorilerde yaklaşık 30 farklı "saf" kil türü bulunsa da, çoğu "doğal" kil, bu farklı tiplerin karışımlarıyla birlikte diğer hava koşullarına maruz kalmış mineralleri içerir. Ayrıca, bu mineral seçimi, alüminol ve silanol yüzey hidroksil sitelerinin çeşitli düzenlemelerini sağlamıştır (Chen&Hayes, 1999).

Bentonit:

Bentonit, temel olarak montmorillonitten oluşan çoğunlukla saf olmayan kil olan bir absorban alüminyum filosilikattır. Bentonitin çeşitli türleri vardır, her biri potasyum (K), sodyum (Na), kalsiyum (Ca) ve alüminyum (Al) gibi baskın elementin adıyla adlandırılır. Bentonit genellikle su varlığında volkanik külün aşınması sonucu oluşur. Bentonitler mükemmel reolojik ve absorban özelliklere sahiptir. Endüstri amaçları için iki ana bentonit sınıfı bulunmaktadır: sodyum ve kalsiyum bentonit. Sodyum bentonit, ıslak olduğunda genişler ve su içinde kuru kütesinin birkaç katını absorbe eder. Mükemmel kolloidal özellikleri nedeniyle genellikle petrol ve gaz kuyularında matkap çamuru ve jeoteknik ve çevresel incelemelerde kullanılır. Kalsiyum bentonit, çözeltideki iyonların yanı sıra yağları ve yağları emen yararlı bir adsorban olarak kullanılır ve muhtemelen en eski endüstriyel temizlik ajanlarından biri olan fuller's earth'ün ana etkin maddesidir. Bentonitler, işleme ve işleme sırasında kullanılan toz sönümlenme prosedürleri sağlayarak çevre dostudur. Adsorpsiyon özellikleri açısından, bentonit kilin genelde nötr bir şarjı vardır; ızgara üzerinde fazladan negatif bir şarjı vardır ve iki silikat katmanının bir alüminat katmanını sardığı üç katmanlı bir yapıya sahiptir(Lagaly, 1995)

Hajjaji & El Arfaoui (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, çiğ bentonit tarafından çinko iyonlarının adsorpsiyonu incelendiğinde, bentonitin Zn iyonları tarafından adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık olarak 1.1 mmol/g bentonit olduğu tespit edildi ve en iyi uyumlu izoterm modeli Langmuir idi. Bentonitin asit aktivasyonu, Zn iyonlarının maksimum alımını %95 azalttı ve izoterm modellerin en iyi uyumlu modeli Dubinin–Radushkevich idi.

Polyakrilik asit-organobentonit nanokompoziti (PAA–Bentonit), Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden emilimi için sentezlendi, karakterize edildi ve performansı test edildi. Nanokompozitin maksimum emilim kapasitesi 93 mg/g idi, bu da işlenmemiş Bentonit'in (52 mg/ g) yaklaşık iki katıydı. Sonuçlar ayrıca PAA–Bent'in Pb'yi çok hızlı emdiğini ve yarı-denge koşullarına 30 dakika içinde ulaşıldığını gösterdi. Rafiei, Shirvani & Ogunseitan (2016), PAA–Bent nanokompozitin, sulu çözeltilerden Pb iyonlarının etkili ve hızlı bir şekilde uzaklaştırılması için yeni bir adsorban olduğunu belirledi ve bu durumun şehirsal/havza ara yüzeyinde atık su arıtma ve yağmur suyu filtrelemesinin geliştirilmesine katkıda bulunabileceğini belirtti.

Suudi Arabistan'da bentonit ile bakır ve nikel iyonlarının atık suyun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasitesi çalışıldı. Bentonit kilinin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı bulundu. Ayrıca, maksimum kapasite, bakır için tek başına 20°C'de 13.22 mg/g idi. Nikel iyonları için maksimum kapasite 20°C'de 9.29 mg/g idi (Aljlil, & Alsewailem, (2014).

Barkat & ark. (2014) tarafından yayımlanan bir çalışmada, Cd (II) ve Cr (VI) adsorpsiyon süreci üzerine yapılan bir çalışmada, Cezayir doğal bentonitinin, Cd ve Cr iyonlarını sulu çözeltilerden adsorbe etmek için etkili ve düşük maliyetli bir adsorban olabileceği sonucuna varıldı. Araştırma sonuçlarına göre, adsorpsiyon hızlıdır ve maksimum adsorpsiyon verimlilikleri 120 dakikada elde edilmiştir ve çözeltinin pH'ının pozitif bir etkisi olmasına rağmen, sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde ters bir etkisi vardır. Optimum koşullar, Cd (II) ve Cr (VI) için sırasıyla pH 6 ve 5, 50 mg/L konsantrasyon ve 293.15 K sıcaklıkta bulundu. Yazarlara göre, Cd (II) ve Cr (VI) adsorpsiyonunu tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge izoterm modelleri kullanıldı. Langmuir modelinin, Freundlich modelinden daha iyi bir korelasyon katsayısına sahip olduğu görüldü. Termodinamik analiz, adsorpsiyon sürecinin endotermik ve doğal olarak spontan olduğunu gösterdi. Bentonitin adsorpsiyon kapasitesi diğer mevcut absorbentlere kıyasla benzerdi ve çok daha ucuzdu.

Asit-aktive edilmiş Cezayir bentoniti kullanılarak Methylene mavisi'nin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasının temas süresinin etkisi incelenmiş ve Methylene mavisi adsorpsiyonunun temas döneminin başlangıcında hızlı olduğu, ancak dengeye yaklaştıkça daha yavaş hale geldiği ortaya çıkmıştır (120. – 200. dk). Methylene mavisi'nin uzaklaştırma verimliliği, pH = 3'te minimum (55,48%) ve adsorpsiyon sürecinin ilk 5 dakikasında pH = 10 için maksimum (91,65%) olarak rapor edilmiştir. Boya alımı, düşük pH değerlerinde nispeten düşük bulunmuştur; ancak pH değerleri 4–5 birim arttıkça adsorpsiyon hızı önemli ölçüde artmıştır (Bellir, Bencheikh-Lehocine & Meniai, 2010). Kilin adsorpsiyon kapasiteleri, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça artmasına rağmen, 10, 20 ve 30 mg/L için 30 dakikadan sonra sabit kalmıştır.

Koswojo & ark. (2010), asit yeşili 25'in organo-bentonit tarafından atıksudan uzaklaştırılmasını araştırdı. Söz konusu "organo-bentonit", doğal bentoniti değiştirerek elde edilen ve daha sonra Acid Green 25'in uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılan bentonitti karıştırarak elde edildi. Sürfaktan modifiye bentonitin boyar maddeden adsorpsiyon yeteneği incelendi. İzoterm ve kinetik deneyleri gerçekleştirildi. Organik-bentonit tarafından Acid Green 25'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3.723 mmol/g olarak rapor edildi.

Türkiye'de, sulu çözeltilerden Reaktif Kırmızı 120 (RR 120) pigmentinin giderimi, cetylpyridinium ile modifiye edilmiş Reşadiye bentoniti (CP-bentonit) kullanılarak incelenmiştir (Tabak&ark., 2010). Çalışma, CP-bentonit örneğindeki cetylpyridinium iyonlarının yapısal düzenlemesi ile çözeltinin genel pH, sıcaklık ve iyonik kuvvetinin RR 120 boyasının CP-bentonit tarafından sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu etkilediğini rapor etmiştir. Cetylpyridinium-bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 81.97 mg/g olarak belirlenmiştir.

Tayvan ve Endonezya'da, Asit Mavi 129'un Ham ve Yüzey Aktif Madde ile Modifiye Edilmiş Bentonit üzerine sulu çözeltilerden Adsorpsiyonu, farklı sıcaklık koşullarında

incelenmiştir. Çalışma, bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin 0.76 mmol/g, CTA bentonitin ise 2.76 mmol/g olduğunu onaylamıştır (Yesi&ark., 2010).

Türkiye'de, Genç ve Dogan'ın yaptığı bir çalışma, bentonit üzerindeki siprofloksasin adsorpsiyon aktivitesinin aktif karbon, pomza ve zeolit üzerindeki çok daha yüksek olduğunu rapor etmiştir (Genç&Dogan, 2015). En yüksek giderme verimlilikleri, bentonit için başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L'de %91.87 olarak hesaplanmıştır. Siprofloksasin adsorpsiyonunun termodinamik analizi, adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Bentonit için Gibbs serbest enerji değişimi veya adsorpsiyon enerjisi ΔG° 'nin negatif değeri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen doğasını gösterir.

Maichin, Freitas & Ortiz (2010) tarafından yapılan bir çalışma, bentonit kilinin kontamine suyun içinden amoksisilin bileşimini adsorbe etmek ve uzaklaştırmak için kullanıldı. Adsorban karışımı etkili, kimyasal olarak inert, bol miktarda ve düşük maliyetliydi, amoksisilin'in su içinde %50'sinin uzaklaştırma oranına sahipti. Adsorpsiyon süreçleri, sıcaklığa bağlı olarak fiziksel ve aktive olmuştu. Termodinamik, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen, endotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir. Adsorpsiyon modelleme denklemleri, amoksisilin konsantrasyonunu kontamine suyun içinden azaltmak için onaylandı ve bunun farmasötik endüstrilerden ortak atıklardan olabileceğini önerdi.

El Miz & ark., tarafından gerçekleştirilen bir çalışma, Pillared Bentonit üzerinde Timolün adsorpsiyonunu inceledi. Timol (2-izopropil-5-metilfenol, IPMP), mikroorganizmaların öldürücü etkisine sahip olduğu bilinen bir bakterisidal etkiye sahiptir. Marul Akarının *Varroa destructor* adlı dış parazit kenesine karşı etkili bir akarisit molekülü olduğu gösterilmiştir. Fas bentonitinin pillared şeklinin, timolü adsorbe etme konusunda önemli bir kapasiteye sahip olduğu bildirilmiştir. Timolün adsorbe edilen miktarı pH 7.54'te 319.5 mg/g olarak bildirilmiş ve su içinde yüksek derecede geri dönüşü olmayan desorpsiyon göstermiştir. Freundlich izotermi,

timolün pillared bentonit üzerine adsorpsiyon denge verileri için uygulanabilir bulunmuştur

Öte yandan, Yan, De-yue&Yue-jun (2011), bir insektisit olarak kullanılan bir fosforotiyot olan Pirimiphos-metil'in atıksulardan çıkarılmasını farklı tipteki bentonitler kullanarak inceledi. Yazarlar, bentonit türlerinin, dozaj miktarının, işlem süresinin, sıcaklığın ve pH değerinin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini tartıştılar. Sonuçlar, Na-bentonitin koşullar altında en iyi adsorpsiyonu sergilediğini gösteriyor; Na-bentonit dozajı %5, pH 3, reaksiyon sıcaklığı 20°C ve karıştırma süresi 60 dakika idi. Na-bentonitin, 4-hidroksi-2-dietylamin-6-metilpirimidin konsantrasyonunu 5,761 mg/L'den 130 mg/L'ye ve COD (kimyasal oksijen talebi) konsantrasyonunu 12,500 mg/L'den 4,233 mg/L'ye düşürdü.

Kaolinite:

Kaolinit grubu, dioctahedral mineraller kaolinite, dickite, nacrite ve halloysite ile trioctahedral mineraller antigorite, chamosite, chrysotile ve cronstedite'ı içerir ve formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 'tir (Moore&Reynolds, 1989). Farklı mineraller polimorfiktir, yani aynı kimyaya sahip ancak farklı yapıları vardır. Kaolinite, şişmeyen bir kil türüdür. Kaolin yatakları, ya artık aşınma veya hidrotermal değişim sonucu oluşan birincil kaolinitlerden ya da sedimanter kökenli ikincil kaolinitlerden kaynaklanır. Kaolin, ince partikül tozunun kontrol edildiği sürece herhangi bir olumsuz sağlık sorunu olmayan çevre dostu bir malzemedir.

Adebowale, Unuabonah&Olu-Owalabi (2005), fosfat ve sülfat anyonları ile modifiye edilmiş 200 g/ mL'lik bir kaolinit sunmuştur. Dört metal iyonunun (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+}) adsorpsiyonu metal iyonları konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Metal iyonları, fosfat ile modifiye edilmiş adsorbana daha güçlü bir afinitede bulunmuş ve Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} sırasıyla ortalama olarak %93,28, %80,94, %68,99 ve %61,44 tutma kapasitesi vermiştir. Desorpsiyon çalışmalarından, Pb^{2+} iyonlarının fosfat ile modifiye edilmiş kil üzerinde çok güçlü bir afinitesi olduğu, onu Cu^{2+} ve Zn^{2+}

iyonlarından daha çok takip ettiği, Cd^{2+} iyonlarının ise en düşük afiniteli olduğu görülmüştür. Etkili katyon değişim kapasitesinin, modifiye edilmemiş kil için 7,8 meq/100 g iken fosfat ile modifiye edilmiş kil için 13,5 meq/100 g'ye çıkması, bu gerçeği desteklemiştir. Desorpsiyon sırası: Modifiye edilmemiş>sülfat - modifiye edilmiş>fosfat - modifiye edilmiş kil olarak belirlenmiştir.

Mısır'da, kurşun Pb(II), bakır Cu(II), demir Fe(III), manganez Mn(II) ve çinko Zn(II) adsorpsiyonu üzerine kaolinit kilinin etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, kaolinit kilinin düşük maliyetle ve yüksek kapasite ile kolayca elde edilebilen iyi bir iyon değiştirici olarak kabul edildiği görülmüştür. Veriler, kaolinit kilinin mevcut ağır metal iyonlarını olumlu bir şekilde adsorpladığını ve adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline ait olduğunu göstermektedir (Kamel&ark., 2004).

P-Aminoazobenzene (PAAB), genellikle azo boyar maddelerin ara ürünleri olarak kullanılan bir tür kanserojen aromatik aminidir. Wu, Hong & Zhang (2012), PAAB'ın farklı pH'lerde, sıcaklıklarda ve iyonik mukavemet altındaki kaolinit üzerindeki adsorpsiyonunu inceledi. PAAB'ın adsorpsiyonunun pH azaldıkça ve iyonik mukavemet azaldıkça arttığı bulunmuştur. PAAB adsorpsiyonundan sonra ΔG 'nin değişimi, sırasıyla -4,33 ve -2,89 kJ/mol olup, negatif ΔG değeri, PAAB'ın kaolinit üzerine adsorpsiyonunun spontan ve olumlu bir süreç olduğunu göstermiştir. pH 1.4'te ΔH değişimi -6,93 kJ/mol iken, pH 4.0'ta -8,73 kJ/mol'dür, bu da adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin kimyasal olmaktan ziyade fiziksel olduğunu göstermektedir.

Doğal Ham Kaolinit kilini, Adebowale, Olu-Owolabi, & Chigbundu (2014), sulu çözeltiden katyonik bir boyar madde olan Basic Red 2'nin (BR2) adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik parametrelerini incelemek için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Yazarlar, 100 mg/L başlangıç deri konsantrasyonu için 150 mg adsorban kullanılarak boyanın %90'dan fazlasının uzaklaştırıldığını bildirmiştir. BR2 ve Doğal Ham Kaolinit arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim nedeniyle, pseudo-ikinci

derece, farklı boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon davranışını çok iyi tahmin etmiş ve intrapartikül difüzyon modelleri (10 dakikaya kadar) önemli bir rol oynamış, ancak adsorpsiyonun ana hız belirleyici adımı değildir. Deneysel veriler, yüzeyin, BR2'nin uzaklaştırılmasında kil içinde homojen dağılmış aktif sitelere sahip olduğunu, adsorpsiyon enerjisinin eşit olduğunu ve doğanın eşit olduğunu gösteren Langmuir izotermiyle en iyi uydu. Adsorpsiyon sürecinin ΔH^0 entalpisi -35.34 kJ/mol, bir endotermik reaksiyon, adsorbe boyar moleküller ile doğal ham kaolinit arasında güçlü bir kimyasal etkileşimi göstermediği anlamına gelmektedir. ΔG^0 değerleri negatiftir, bu nedenle adsorpsiyon spontandır ve ΔS^0 'nin negatif değeri, katı/çözelti ara yüzeyinde azalmış bir rastlantısallık önermektedir

Cezayir kilinden elde edilen asit işleme aktive edilmiş kaolinler, Zen&El Berrichi (2016) tarafından deri endüstrisi atıksularından aniyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Derma Blue R67, Coriacide Brown 3J ve Coriacide Bordeaux 3B'nin adsorpsiyonu, başlangıç boya konsantrasyonuna, asit aktivasyonuna ve kilin doğasına oldukça bağlıdır. Aktive edilmiş Kaolinit üzerindeki üç bronzlama boyasının yüksek adsorpsiyon kapasitesini, aktive edilmiş Bentonit'ten daha yüksek olduğunu gösteren karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Standart Bentonit kiline kıyasla aktive edilmiş kaolinler, sulu çözeltilerden aniyonik boyar maddelerin adsorpsiyon uzaklaştırılması için iyi ve yüksek bir potansiyele sahiptir.

Benzer bir çalışmada Baqir, Halbus & Athab (2014)), reaktif maviyi kaolin kil ile uzaklaştırma etkinliğini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun optimum koşulları, çözeltilerde 0.3 g adsorbent dozu idi. Optimum temas süresi ve pH sırasıyla 60 dakika ve 5 idi. Langmuir izotermi ile en iyi uyum elde edilmiştir. Renk uzaklaştırma verimliliği, adsorbent dozajı ve temas süresinin artması ile artmıştır. Reaktif mavinin uzaklaştırma verimliliği, kaolin kil için %71 olarak bulunmuştur.

Salman & ark. (2012) tarafından formaldehitin kaolin ve bentonit killere adsorpsiyonunu açıklamak için adsorpsiyon izotermi kullanılarak deneysel bir çalışma yapılmıştır. Bentonitin, kaolinite göre formaldehit adsorpsiyonunu daha büyük bir eğilimle gösterdiği görülmüştür. Kaolinin ve bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 1 g kaolinin 3.41 mg formaldehit adsorplama kapasitesine sahip olduğunu ve bentonitin durumunda 1 g başına 5.03 mg formaldehit olduğunu göstermektedir. Yazarlar, kimyasallar ve diğer pahalı işlemler yerine, bentonit ve kaolin gibi zararsız kil türlerinin, suları kirletmeyi önlemek için atıksular ve endüstriyel atıklardan formaldehit gidericileri olarak kullanılabilirliğini sonuçlandırmışlardır.

İran'da aynı perspektifte, Mohsenipour, Shahid & Ebrahimi (2015) çalışmalarında, topraktaki mevcut kaolin partiküllerinin nitrat kirliliğini tutup azaltabileceğini, böylece yeraltı suyu kirliliğini önleyebileceğini sonuçlandırmıştır. Çeşitli kil kaolin türlerinin kolayca elde edilebilir olması ve nitratin adsorpsiyonunu ve tutmasını sağlama yetenekleri, çözüldüden kirletici uzaklaştırma için yeni doğal adsorpsiyon yöntemlerini geliştirme konusunda daha fazla ilgi yaratacaklarını belirtmişlerdir.

Montmorillonite/Smectites:

Montmorillonit, genellikle mikroskopik kristaller oluşturan çok yumuşak bir silikat mineralidir ve genellikle kil oluşturur (Jaafar, 2006). Montmorillonit, smektit ailesinin bir üyesi olarak, 2:1 genişleyen kristal örgüsüne sahiptir. Kimyasal olarak, hidrate sodyum kalsiyum alüminyum magnezyum silikatidhidroksit $(Na,Ca)_x(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2nH_2O$ 'dur. Potasyum, demir ve diğer katyonlar yaygın olarak yerine geçebilir ve katyonların oranı kaynağa bağlı olarak değişir (Jaafar, 2006). Temel yapısal birim, iki içe doğru yönlendirilmiş tetrahedral tabakadan oluşan, ortasında bir alümina oktahedral tabakayla bir katmanı içerir. Ancak, bazı montmorillonitler, suyun ara tabaka moleküler boşluklarına nüfuz etmesi ve beraberindeki adsorpsiyon nedeniyle diğer kil türlerinden önemli ölçüde daha fazla genişleyebilir. Genişlemenin

miktarı, örnek içinde bulunan değiştirilebilir katyon türüne büyük ölçüde bağlıdır.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi'ndeki araştırmacılar, montmorillonitin biyosorpsiyonuyla endüstriyel liçten Cu(II) giderim verimini inceledi. Başlangıç koşulları, pH 6, adsorbent dozu 10 mg/L ve 10 dakika temas süresi kullanılarak ham montmorillonit ile Cu(II) giderim sonuçları %80.7 olarak elde edildi. Aynı koşullarda, modifiye edilmiş montmorillonit kullanıldığında giderim verimini %88.91'e çıkartıldı. Sonuç olarak, montmorillonitin suda çözünen toksik metal iyonlarını gidermek için düşük maliyetli bir alternatif olarak düşünölebileceği sonucuna varıldı (Turan&Ozgonenel, 2013).

He ve ark. tarafından kapsamlı bir çalışma, mineraller ile ağır metaller arasındaki etkileşimi incelemek için gerçekteştirildi (He, Xie&Peng, 2000). Belirli koşullarda Ca-montmorillonit, illit ve kaolinite'nin Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarına seçici adsorpsiyon deneyi yoluyla. Tüm üç mineralin de Cr^{3+} 'ün en etkili şekilde adsorbe edildiği bildirildi. Ayrıca, Pb^{2+} 'nin illit ve kaolinite için, Cu^{2+} 'nin ise montmorillonit için güçlü bir afinite gösterdiği göröldü. Çözeltinin pH'ı değiştikçe ağır metallerin mineraller tarafından adsorblanan miktarının arttığı bulundu.

Civa, çevresel kirlilik açısından önemli olan bir bileşiktir. Bir çalışmada, Brigatti ve diğerleri, montmorillonit tarafından adsorbe edilen Hg miktarını rapor etti ($Hg=37.7$ meq/100 g) (Brigatti&ark., 2005). Montmorillonitin asit aktivasyonu, Pb ve Cd'nin adsorpsiyon kapasitesini artırır; bunun nedeni yüzey alanının ve gözenek hacminin artmasıdır (Gupta&Battacharyya, 2009).

Montmorillonitin asit aktivasyonu, kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) için adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa neden olur. Bu iyileşme, aktivasyon sürecinden kaynaklanan artmış yüzey alanı ve gözenek hacmiyle açıklanabilir (Gupta&Battacharyya, 2009).

Malakit yeşili ve Hızlı yeşil boyaların montmorillonit kil kullanılarak adsorpsiyonu için toplu adsorpsiyon tekniği, Malakit

yeşili ve Hızlı yeşil boya ların sırasıyla 3×10^{-4} ve 6.3×10^{-4} M konsantrasyonlarında maksimum adsorpsiyonu gösterdi. 1 g adsorban sistem, 3×10^{-5} M boyar madde konsantrasyonu kullanılarak değişen adsorban miktarları üzerinde optimum adsorpsiyon gösterdi. Boyar maddelerin adsorpsiyonu, zamanın artmasıyla arttı ve adsorpsiyon denge noktasında maksimum giderime ulaşıldı. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 10 ve 30 dakikada Fast green -montmorillonit ve Malachite green -montmorillonit kil sistemleri için elde edildi (Tahir&ark., 2010).

Günay& ark.(2013) tarafından Basic Blue 16 (BB16) adsorpsiyonunun montmorillonit kil tarafından incelenmesi için adsorban dozu, başlangıç pH'ı, boyar madde konsantrasyonları ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Çalışma sonuçlarına göre, boyar maddenin adsorpsiyon hızları, test edilen dört parametre için de başlangıç aşamalarda çok hızlıydı, ancak dengeye yaklaşıldıkça montmorillonit kil üzerindeki kullanılabilir aktif yerlerin azalması nedeniyle yavaşladı. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, pH 3.6'da maksimumdu ve pH'daki artış adsorpsiyon üzerinde olumsuz bir etkiye neden oldu, çünkü kilin şişme özellikleri ve yüzey kimyasındaki değişiklikler pH ile birlikte değişti.

Cezayir montmorilloniti üzerinde metil turuncu (MO) adsorpsiyonu için 40 dakikalık temas süresinin dengesine ulaşmak için yeterli olduğu bildirildi. Cezayir montmorilloniti tarafından metil turuncu adsorpsiyon aktivitesinin araştırıldığı bir çalışmada, çeşitli parametrelerin etkileri, temas süresi, adsorban dozu, pH ve sıcaklık üzerinde test edildi. Adsorpsiyon kinetiği, pseudo-ikinci derece model tarafından en iyi şekilde tanımlandı (Bendaho, Ainad & Djillali, 2015).

Irak montmorilloniti üzerinde oksitetrasiklinin su üzerinden adsorpsiyonu ve işletme koşullarının optimizasyonu için, en uygun işletme koşulları montmorillonit içeriği 6.85 g/L; oksitetrasiklin konsantrasyonu 1.0 mmol/ L; ve pH 5.5 olarak bulundu. Bununla birlikte, montmorillonit yapısına demirin eklenmesinin

oksite-tetrasiklin adsorbanı olarak performansını artırdığı rapor edildi (Barbooti & ark.,2014).

Aynı yönde, montmorillonit, yüksek sıcaklıklarda florür adsorpsiyon hızında bir artış sergiler ve bu, sürecin endotermik doğasını doğrular. Adsorpsiyon süreci hem Langmuir hem de Freundlich modellerini takip eder. Adsorpsiyon mekanizması aynı zamanda partikül içi difüzyon desenini ve yüzey adsorpsiyonunu izler. XRD çalışmaları, montmorillonitin kristalin doğasındaki değişiklikleri, yüzeyine florür adsorpsiyonu nedeniyle gösterir (Karthikeyan, Pius& Alagumuthu, 2005).

Zeolite:

Doğal zeolitler, değerli fizikokimyasal özelliklere sahip, gözenekli bir yapıya sahip hidratlı alüminosilikat mineralleridir; bu özellikler arasında katyon değişimi, moleküler süzme, kataliz ve adsorpsiyon bulunur.

Zeolitlerin genel kimyasal formülü, $Mx/n[AlxSiyo_2(x+y)] \cdot pH_2O$ şeklindedir, burada M (Na, K, Li) ve/veya (Ca, Mg, Ba, Sr), n katyon yüküdür; $y/x = 1-6$, $p/x = 1 - 4$. Zeolit çerçevesinin temel yapı taşı, ortasında bir silikon veya alüminyum atomu bulunan bir tetrahedrondur ve köşelerinde dört oksijen atomu bulunur. Si^{4+} 'nin Al^{3+} ile değiştirilmesi, çerçevenin negatif yükünü tanımlar ve bu yük, su ile birlikte bulunan monovalent veya divalent katyonlar tarafından dengelenir.

Doğal zeolitinin iyon değiştirme davranışı çerçeve yapısı, iyon boyutu ve şekli, anyonik çerçevenin yük yoğunluğu, iyonik yük ve dış elektrolit çözeltisinin konsantrasyonu gibi birkaç faktöre bağlıdır (Kallo, 2001).

Geçmiş on yıllarda, doğal zeolitlerin kullanımı, iyon değişimi özelliğinin doğasından kaynaklanan amonyum ve ağır metal giderimine odaklanmıştır ve bu konuda bazı derleme makaleler yayınlanmıştır (Caputo&Pepe, 2007).

Mısır kil zeolitinden hazırlanan zeolit A ve X kullanılarak ağır metallerin giderilmesi için optimum koşullar incelenmiştir (tablo 1). Metal giderimi, tekil metallerin (Cd, Cu, Pb, Zn ve Ni) başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L ve sabit sıcaklık ve pH'da (sırasıyla 25 ± 0.1 °C ve 7.5 ± 0.2) karışık metal çözeltileri ile (her biri için 20 mg/L konsantrasyon) sentetik çözeltiler kullanılarak araştırılmıştır. Giderim verimi farklı temas sürelerinde ve farklı zeolit dozlarında belirlenmiştir. Hazırlanan iki zeolit türünün, nanometre gözenekleri içeren 8 yüzey içermesi nedeniyle ağır metal gideriminde oldukça etkili olduğu bildirilmiştir. Cd, Cu, Pb ve Zn için her iki zeolit türü için optimum temas süresi 30 dakika olarak rapor edilmiştir. Öte yandan, Ni için her iki zeolit türü için optimum temas süresi 60 dakikadır. Optimum doz, zeolit X için tüm metallerde 0.8 g'dir. Zeolit A için Pb hariç tüm metallerde optimum doz 0.4 g'dir. Tarek ve ark. şu sonuca varmıştır: Zeolitler, birçok litrelik ağır metal kirlilik sorununu, etkili bir değiştirici rejenerasyonu olabilen veya çimento ile stabilize edilebilen veya camlaştırılabilen birkaç kiloya dönüştürebilir (Jamil&ark., 2010).

Malamis & Katsou (2013), su ve atık su üzerindeki çinko ve nikelin doğal ve modifiye edilmiş zeolit, bentonit ve vermikülit üzerine adsorpsiyonunu karşılaştırmalı bir çalışma yaptılar. Analiz, adsorbat türü, çözelti pH'ı, metal konsantrasyonu ve iyonik güçlük gibi faktörlerin yanı sıra adsorban türü ve konsantrasyonunun genellikle en etkili parametreler olduğunu gösterdi. Çözelti sıcaklığı, mineral tane boyutu ve karıştırma hızının da süreci etkilediği görülmektedir. Çözeltideki diğer iyonlar ve/veya belirli atık su bileşenlerinin varlığı süreci olumsuz etkileyebilir. Doğal minerallerin kimyasal ve/veya termal modifikasyonu, adsorpsiyon kapasitesini artırabilir. Ancak, mineral modifikasyonu her zaman artan metal alımıyla ilişkilendirilmez, çünkü modifiye edilmiş minerallerin doğal olanlara göre daha düşük performansa sahip olduğu bazı durumlar bildirilmiştir. Çinko ve nikelin alımı için mineral adsorpsiyon kapasitelerindeki değişkenlik, özetlenen bilimsel çalışmalarda görülen bir geniş parametre yelpazesi etkisiyle de yansıtılmaktadır.

Tablo 1. Zeolit A ve zeolit X'in hazırlık yüzdesi.

Zeolite	Reaksiyon kompozisyonu (mol/Al ₂ O ₃)		
	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O
Zeolite A	3.5	2.2	140
Zeolite X	7.8	8	200

Nurul Widiastuti, doğal zeolitin amonyum giderimi için iyi bir performansına sahip olduğunu bildirmiş ve bu, temas süresine, zeolit yüklemesine, başlangıç amonyak konsantrasyonuna ve pH'a bağlı olarak %97'ye kadar giderim verimine sahiptir. Zeolit tarafından amonyum giderimi ilk 15 dakikada hızlı olmuş ve değişim dengesine ulaşmak için en az 100 dakika gerekmektedir. Amonyum giderim yüzdesi, zeolit yüklemesi miktarının artmasıyla artmıştır. Zeolitin amonyum giderme kapasitesi, başlangıç amonyum konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Doğal zeolitin amonyum giderim verimliliği, amonyum iyonunun baskın bir tür olduğu pH 4 ila 6 arasında yüksek bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği, en iyi şekilde ikinci derece modellerle açıklanmıştır. Adsorpsiyon izoterm sonuçları, denge verileri için en iyi uyumun Freundlich modeli tarafından sağlandığını göstermiştir. (ΔG°) değerinin negatif olması, adsorpsiyon sürecinin spontan doğasını gösterir. Adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu, entalpinin pozitif işaretinden anlaşılmıştır. Entropi değişikliği (ΔS°) pozitif olup, adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzünde artan düzensizliği gösterir (Widiastuti&ark., 2011).

Tetrasilsinin zeolit üzerine adsorpsiyon kapasitesinin, pH 2.0 ila 5.0 arasında arttığı ve ardından önemli ölçüde azaldığı bildirilmiştir. Bu nedenle; pH'nin etkisinin, tetrasilsinin pH'ye bağlı türleşmesi ve zeolitin yüzey yük özelliği ile ilişkili olduğu söylenebilir. Ayrıca; tetrasilsinin zeolit üzerine %90'lık adsorpsiyonunun ilk 45 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve adsorpsiyon dengesine yaklaşık 3 saatte ulaşıldığı bildirilmiştir. Ayrıca, Freundlich ve Langmuir denklemleri, adsorpsiyon izotermi

için iyi bir uyum sağlamış ve termodinamik analizler, adsorpsiyon sürecinin spontan ve endotermik olduğunu, sıcaklığın artışının adsorpsiyonu kolaylaştırdığını göstermiştir. Fourier transform kızılötesi spektroskopisi analizi, tetrasislinin zeolit üzerindeki adsorpsiyonunu açıklamak için zeolit içindeki alüminyum atomları ile yüzey kompleksleşmesini göstermektedir. Tetrasislinin zeolit üzerine adsorpsiyon kinetiği, Langmuir'e benzer gibi görünmektedir (Hojjafyar, 2017).

Valičková, Derco & Simovicova (2013), granüler aktif karbon (GAC), zeolit (Zeo) ve aktif çamur (AS) üzerine beş klorlu pestisit, yani heksaklorobenzen (HCHB), heksaklorobütadien (HCHBD), lindan (LIN), pentaklorobenzen (PCHB) ve heptaklor (HCH) adsorpsiyonunu inceledi. Çalışılan maddelerin giderim verimliliği üzerine temas süresinin etkisi araştırıldı. Zeolit için, HCHB için 0.5 saat adsorpsiyon süresinden sonra %93.8'lik maksimum giderim verimliliği ölçüldü. İkinci en yüksek verimlilik, yani %92.1, HCH için elde edildi, onu HCHBD %83.7'lik giderim verimliliği, PCHB %72.9'luk giderim verimliliği ve LIN %25.8'lik giderim verimliliği takip etti..

Calcite:

Calcite (CaCO_3), çevresindeki en yaygın minerallerden biridir. Genellikle sedimanter ortamda baskındır ve genellikle sığ derinlikte oluşur ve sığ ve derin su ortamlarında kayalar oluşturur. Sulu ortamda pH ve alkaliniteyi düzenleme konusundaki önemli rolü nedeniyle sucul çevrede önemli bir mineraldir.

Sediman ve organizmalarda üç farklı CaCO_3 polimorfu bulunmaktadır: kalsit, aragonit ve vaterit. Polimorf oldukları için farklı kristal yapıları ve simetrisi vardır.

Kalsit, kağıt üretimi, inşaat malzemeleri, tarım, boyalar, plastikler, seramikler, cam, ilaçlar ve kozmetikler gibi geniş bir endüstriyel amaçlar için kullanılmaktadır (Villegas-Jiménez, Mucci, & Whitehead, 2009). Kalsit, reaktif doğası ve yeraltı su kaynaklarında yaygın olarak bulunması nedeniyle hem anyonlar

hem de katyonlar için potansiyel bir önemli tutucu olarak kabul edilmektedir.

Kalsitin adsorpsiyon özellikleri hakkında önemli bilgiler, özellikle iki değerli katyonları (Lakshtanov & Stipp, 2007) tutma eğilimini içeren bir çalışmada toplanmıştır.

Bağlantılı olarak, 1991'de Zachara, Cowan & Resch, kalsit doygun çözeltilerinde yedi farklı iki değerli metal katyonunun (Ba, Sr, Cd, Mn, Co ve Ni) adsorpsiyon davranışını inceledi. Metal adsorpsiyonunu, Ca iyonlarının bir kalsit yüzeyindeki iyon değişim reaksiyonu olarak veya metalin karbonat gruplarına ($>CO_3^-$) hidratlı bir yüzey tabakasında komplekslenmesi olarak tanıttılar.

Román-Ross & ark (2006), arsenit adsorpsiyonunu kalsit üzerine rapor ederken, onlar kalsit üzerine arsenit adsorpsiyonunda anlamlı bir artış gözlemediler. Bununla birlikte, adsorpsiyon verimliliğinin, sistemdeki fiziksel (örneğin, sıcaklık, adsorban partikül yükü) ve kimyasal özelliklere (örneğin, pH, iyonik kuvvet) bağlı olduğunu belirtmek önemlidir; bu özellikler değiştiğinde, metal adsorpsiyonunu azaltabilir veya artırabilir (Rouff, Reeder&Fisher, 2005).

Kalsit üzerindeki iki değerli metal adsorpsiyonunun, özellikle pH'ya bağlı olduğu düşünülmektedir. Örneğin, serbest metal katyonları, Ca^{2+} ile doğrudan adsorpsiyon yüzey alanı için rekabet eder. Aynı yönde, Van der Weijden, Meima& Comans (1997), çözeltide fosfat (PO_4) ve sülfatın (SO_4) varlığının kalsit üzerinde kadmiyum (Cd^{2+}) fraksiyonel adsorpsiyonunu azalttığını gösterdi.

Benzer şekilde, Rouff, Reeder&Fisher (2005), klorür konsantrasyonunun artmasıyla kalsit üzerinde kurşun adsorpsiyonunda sistematik bir azalma rapor ettiler. Çok bileşenli izoterm modelleri, Methylene Blue ve Safrabine T'nin kalsit üzerine tek ve ikili bileşenli sistemlerde denge davranışını öngörmek için uygulandı (Atun&Acar, 2010).

Çalışma sonuçları, kalsit mineralinin Methylene Blue ve Safrabine T'yi tek ve ikili boya çözeltilerinden başarıyla

uzaklaştırılması için kullanılabileceğini göstermektedir. H şeklindeki izotermeler, her iki boyanın da 0.02-0.4 mM konsantrasyon aralığında 20 g/L adsorban dozajında kalsit tarafından tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir.

Kalsitin Safrabine T için adsorpsiyon kapasitesi, steric etkiler nedeniyle Methylene Blue'dan daha düşüktür. Rekabetçi adsorpsiyon varsayılarak hesaplanan site dağılım fonksiyonu, Methylene Blue için daha yüksek bir afinitesi olan adsorpsiyon sitelerinin sayısının Safrabine T için biraz daha az olduğunu göstermektedir. Yeraltı suyunun defloridasyonu iyileştirmeyi amaçlayan Nasr&ark. (2014), asetik asidin varlığında kalsit partikülleri kullanarak model çözeltilerden ve Tunus yeraltı suyu örneklerinden florürün uzaklaştırılmasını inceledi. 5 mg/L florür konsantrasyonunda, asitsiz %17.4'lük uzaklaştırma verimliliği, 0.1 M asetik asidin eklenmesiyle %30.4'e yükseldi. Florür konsantrasyonu 50 mg/L olduğunda, asitsiz uzaklaştırma verimliliği %9.5 iken 0.1 M asetik asidin eklenmesiyle %94.3'e ulaştı. Optimum parametreler, yaklaşık 2.7 mg/L olan başlangıç florür konsantrasyonuna sahip bir Tunus yeraltı suyu numunesinin defloridasyonu için seçildi. Kalsitin, 0.1 M asetik asidin varlığında işlemde son F konsantrasyonu, Dünya Sağlık Örgütü standardının altında olan 1.2 mg/L olarak bulundu. Fosfor, atıksularda genellikle düşük konsantrasyonlarda bulunur, neredeyse yalnızca organik ve inorganik fosfat formunda (orto ve polifosfatlar) bulunur. Fosfatların yüzey sularından uzaklaştırılması genellikle eutrofikasyon gibi problemleri önlemek için gereklidir ve bu da yaşayan organizmalar ve çevre üzerindeki etkileriyle ilgilidir.

Karageorgiou, Paschalis & Anastassakis (2007), sulu çözeltilerden ortofosfat türlerinin kalsit kullanılarak alınmasını inceledi. Elektrokinetik ölçümler, fosfat türlerinin özellikle kalsit yüzeyine spesifik olarak adsorbe olduğunu göstermektedir. Ayrıca, göreceli olarak düşük bir kalsit kütle üzerine önemli miktarda ortofosfatın adsorblanabileceği bildirilmiştir. Çalışmanın sonuçları, adsorpsiyon sürecinin yüksek bazik pH bölgesinde daha etkili olduğunu ve çeşitli ortofosfat türlerinin tamamen uzaklaştırılmasına

neden olduğunu göstermektedir. Yazarlar, ayrıca, kalsit adsorbe fosfat ürününün çevre dostu olduğunu belirtmişlerdir, çünkü fosfat türlerinin desorpsiyonu için daha fazla işlem gerektirmez ve bu da asit toprak gübrelenmesine potansiyel uygulaması nedeniyle önemlidir.

Sonuç

Verilen önceki bilgilere göre, doğal jeolojik malzemeler ve bunların bileşikleri, ağır metaller, boyar maddeler, antibiyotikler vb. gibi kirleticileri, kirletilmiş çevrelerden ve yaşam kaynaklarından uzaklaştırma yeteneğine sahiptir.

Doğal jeolojik malzemelerin ve bunların değiştirilmiş bileşiklerinin kullanımındaki son ilerlemelerin sonuçları, esnek ve çevre dostu doğalarını göstermektedir. Toksik iz metaller, besin maddeleri ve organik madde gibi kirleticileri çok yüksek uzaklaştırma oranlarıyla uzaklaştırabilme yeteneklerine sahiptirler. Çoğu durumda, mevcut ticari malzemeler, adsorbanlar ve şu anda kullanılan geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında daha iyi veya benzer olduklarını kanıtlamışlardır..

Daha fazla araştırma, yüzey modifikasyon prosedürlerinin optimizasyonuna odaklanmalıdır; bu, verimliliklerini artırmak ve rejenerasyon yeteneklerini iyileştirmek için gereklidir. Ayrıca, doğal ve modifiye kil malzemeleri, kalsit ve zeolitlerin detaylı karakterizasyonuna ihtiyaç vardır. Bu, yapı-özellik ilişkisini daha iyi anlamak ve uygulama alanları için yeni olanaklar yaratmak adına gereklidir.

Doğal olmaları ve bol miktarda bulunmaları, onları düşük maliyetli, çevre dostu, toksik olmayan bir adsorban yapar ve bu da farklı kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılacakları anlamına gelir.

KAYNAKÇA

Abd El-Latif, M. M., El-Kady, M. F., Ibrahim, A. M., & Ossman, M. (2010). Alginate/polyvinyl alcohol-kaolin composite for removal of methylene blue from aqueous solution in a batch stirred tank reactor. *J Am Sci*, 6(5), 280-292.

Adebowale, K. O., Olu-Owolabi, B. I., & Chigbundu, E. C. (2014). Removal of safranin-O from aqueous solution by adsorption onto kaolinite clay. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 4(03), 89.

Adebowale, K. O., Unuabonah, I. E., & Olu-Owolabi, B. I. (2005). Adsorption of some heavy metal ions on sulfate-and phosphate-modified kaolin. *Applied clay science*, 29(2), 145-148.

Aljlil, S. A., & Alsewailem, F. D. (2014). Adsorption of Cu & Ni on bentonite clay from waste water. *Athens Journal of Natural & Formal Sciences*, 1(1), 21-30.

Anggraini, M., Kurniawan, A., Ong, L. K., Martin, M. A., Liu, J. C., Soetaredjo, F. E., ... & Ismadji, S. (2014). Antibiotic detoxification from synthetic and real effluents using a novel MTAB surfactant-montmorillonite (organoclay) sorbent. *RSC advances*, 4(31), 16298-16311.

Arivoli, S., & Henkuzhali, M. (2008). Kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies on the adsorption of Rhodamine B by acid activated low cost carbon. *Journal of Chemistry*, 5, 187-200.

Atun, G., & Acar, E. T. (2010). Competitive adsorption of basic dyes onto calcite in single and binary component systems. *Separation Science and Technology*, 45(10), 1471-1481.

Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3), 219-243.

Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3), 219-243.

Baqir, S. J., Halbus, A. F., & Athab, Z. H. (2014). Removal Reactive Blue Dye from Wastewater by Adsorption on White Iraqi Kaolin clay. *Journal of Babylon University/Pure and Applied Sciences*, 7, 1947-1956.

Barbooti, M. M., Su, H., Punamiya, P., & Sarkar, D. (2014). Oxytetracycline sorption onto Iraqi montmorillonite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 69-76.

Barkat, M., Chegrouche, S., Mellah, A., Bensmain, B., Nibou, D., & Boufatit, M. (2014). Application of algerian bentonite in the removal of cadmium (II) and chromium (VI) from aqueous solutions. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2014.

Bellir, K., Bencheikh-Lehocine, M., & Meniai, A. H. (2010). Removal of methylene blue from aqueous solutions using an acid activated Algerian bentonite: equilibrium and kinetic studies. *Int Renew Energy Congr, 2010*, 360-367.

Bendaho, D., Ainad, D. T., & Djillali, B. (2015). Removal of anionic dye by natural Algerian montmorillonite. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2(02), 1-6.

Bhattacharya, A. K., Mandal, S. N., & Das, S. K. (2006). Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 123(1-2), 43-51.

Brigatti, M. F., Colonna, S., Malferrari, D., Medici, L., & Poppi, L. (2005). Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Applied Clay Science*, 28(1-4), 1-8.

Caputo, D., & Pepe, F. (2007). Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural

zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 222-231.

Chaturvedi, A. K., Yadava, K. P., Pathak, K. C., & Singh, V. N. (1990). Defluoridation of water by adsorption on fly ash. *Water, Air, and Soil Pollution*, 49, 51-61.

Chen, C. C., & Hayes, K. F. (1999). X-ray absorption spectroscopy investigation of aqueous Co (II) and Sr (II) sorption at clay–water interfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3205-3215.

Chen, Y. M., Tsao, T. M., & Wang, M. K. (2011). Removal of Crystal Violet and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Soil Nano Clays. In *Inter. Conference on Environment Science and Engineering* (Vol. 8, pp. 252-254)..

Do Duong, D. (1998). *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Imperial College Press.

Du, Q., Liu, S., Cao, Z., & Wang, Y. (2005). Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and purification technology*, 44(3), 229-234..

El Miz, M., Salhi, S., Chraibi, I., El Bachiri, A., Fauconnier, M. L., & Tahani, A. (2014). Characterization and adsorption study of thymol on pillared bentonite. *Open Journal of Physical Chemistry*, 4(3).

El-Said, G. F. (2019). A Future Overview of the Usage of Minerals as an Eco-friendly Adsorbent for the Removal of Pollutants. *Accra, Ghana 18 th July, 2019*.

Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M., & Ledin, A. (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban water*, 4(1), 85-104.

Genç, N., & Dogan, E. C. (2015). Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 785-793.

Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 43, 255-256.

Günay, A., Ersoy, B., Dikmen, S., & Evcin, A. (2013). Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. *Adsorption*, 19, 757-768.

Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2009). Treatment of water contaminated with Pb (II) and Cd (II) by adsorption on kaolinite, montmorillonite and their acid-activated forms.

Hajjaji, M., & El Arfaoui, H. (2009). Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. *Applied Clay Science*, 46(4), 418-421.

He, H., Guo, J., Xie, X., & Peng, J. (2000). Experimental study of the selective adsorption of heavy metals onto clay minerals. *Chinese Journal of Geochemistry*, 19(2), 105-109.

Hojjatyfar, M. (2017). Adsorption and removal of tetracyclin antibiotic from water by zeolite adsorbent. *International Journal of Geology, Earth & Environmental Sciences*, 7, 55-64.

Jaafar, S. N. S. (2006). *Adsorption study-dye removal using clay* (Doctoral dissertation, Kuktem).

Jamil, T. S., Ibrahim, H. S., Abd El-Maksoud, I. H., & El-Wakeel, S. T. (2010). Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions. *Desalination*, 258(1-3), 34-40.

Joo, J. B., Park, J., & Yi, J. (2009). Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 168(1), 102-107.

Kallo, D. (2001). Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 519-550.

Kamel, M. M., Ibrahm, M. A., Ismael, A. M., & El-Motaleeb, M. A. (2004). Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions by using kaolinite clay. *Ass. Univ. Bull. Environ. Res*, 7(1), 101-109.

Karageorgiou, K., Paschalis, M., & Anastassakis, G. N. (2007). Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3), 447-452.

Karthikeyan, G., Pius, A., & Alagumuthu, G. (2005). Fluoride adsorption studies of montmorillonite clay.

Koswojo, R., Utomo, R. P., Ju, Y. H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., & Ismadji, S. (2010). Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Applied clay science*, 48(1-2), 81-86.

Lagaly, G. (1995). Surface and interlayer reactions: Bentonite as adsorbents. In *the 10th Inter. Clays Conf., Adelaide, Australia, 1995*.

Lakshatanov, L. Z., & Stipp, S. L. S. (2007). Experimental study of nickel (II) interaction with calcite: Adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15), 3686-3697.

Lin, S. H., & Juang, R. S. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*, 92(3), 315-326.

Maichin, F., Freitas, L. C., & Ortiz, N. (2010). The use of converter slag (magnetite) and bentonite clay for amoxicillin adsorption from polluted water. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 5(3), 213-217.

Malamis, S., & Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of hazardous materials*, 252, 428-461.

Masel, R. I. (1996). *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces* (Vol. 3). John Wiley & Sons.

Mohan, D., & Singh, K. P. (2002). Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water research*, 36(9), 2304-2318.

Mohsenipour, M., Shahid, S., & Ebrahimi, K. (2015). Nitrate adsorption on clay kaolin: batch tests. *Journal of Chemistry*, 2015.

Moore, D. M., & Reynolds Jr, R. C. (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press (OUP).

Nasr, A. B., Walha, K., Puel, F., Mangin, D., Amar, R. B., & Charcosset, C. (2014). Precipitation and adsorption during fluoride removal from water by calcite in the presence of acetic acid. *Desalination and Water Treatment*, 52(10-12), 2231-2240.

Ong, L. K., Soetaredjo, F. E., Kurniawan, A., Ayucitra, A., Liu, J. C., & Ismadji, S. (2014). Investigation on the montmorillonite adsorption of biocidal compounds incorporating thermodynamical-based multicomponent adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 241, 9-18.

Purkait, M. K., Maiti, A., Dasgupta, S., & De, S. (2007). Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of hazardous materials*, 145(1-2), 287-295.

Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water research*, 43(9), 2419-2430.

Rafiei, H. R., Shirvani, M., & Ogunseitan, O. A. (2016). Removal of lead from aqueous solutions by a poly (acrylic acid)/bentonite nanocomposite. *Applied water science*, 6, 331-338.

Robinson, T., Chandran, B., & Nigam, P. (2002). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water research*, 36(11), 2824-2830.

Roman-Ross, G., Cuello, G. J., Turrillas, X., Fernandez-Martinez, A., & Charlet, L. (2006). Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chemical geology*, 233(3-4), 328-336.

Rouff, A. A., Reeder, R. J., & Fisher, N. S. (2005). Electrolyte and pH effects on Pb (II)–calcite sorption processes: the role of the PbCO₃ (aq) complex. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 61-67.

Rytwo, G., Tropp, D., & Serban, C. (2002). Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations. *Applied Clay Science*, 20(6), 273-282.

Salman, M., Athar, M., Shafique, U., & Rehman, R. (2012). Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 36(3), 263-270.

Slejko, F. L. (1985). Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. (*No Title*)..

Tabak, A., Baltas, N., Afsin, B., Emirik, M., Caglar, B., & Eren, E. (2010). Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(9), 1199-1207.

Tahir, H., Hamed, U., Sultan, M., & Jahanzeb, Q. (2010). Batch adsorption technique for the removal of malachite green and fast green dyes by using montmorillonite clay as adsorbent. *African Journal of Biotechnology*, 9(48), 8206-8214.

Turan, N. G., & Ozgonenel, O. (2013). Study of montmorillonite clay for the removal of copper (II) by adsorption: full factorial design approach and cascade forward neural network. *The Scientific World Journal*, 2013_

Valickova, M., Derco, J., & Simovicová, K. (2013). Removal of selected pesticides by adsorption. *Acta Chimica Slovaca*, 6(1), 25.

Van der Weijden, R. D., Meima, J., & Comans, R. N. J. (1997). Sorption and sorption reversibility of cadmium on calcite in the presence of phosphate and sulfate. *Marine chemistry*, 57(1-2), 119-132.

Villegas-Jiménez, A., Mucci, A., & Whitehead, M. A. (2009). Theoretical insights into the hydrated (10.4) calcite surface: Structure, energetics, and bonding relationships. *Langmuir*, 25(12), 6813-6824.

Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical engineering journal*, 156(1), 11-24.

Watson, R. T. (Ed.). (2001). *Climate Change: Synthesis Report*. Cambridge University Press.

WHO(World Health Organization). (1984). *Fluorine and fluorides*. World Health Organization.

Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H. M., & Zhang, D. (2011). Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*, 277(1-3), 15-23.

Wu, Q., Hong, H., & Zhang, X. (2012). Studies on the Adsorption of p-Aminoazobenzene onto Kaolinite. *The Open Surface Science Journal*, 4(1).

Yan, Z., De-yue, Q., & Yue-jun, Q. (2011). LM, "Research on Absorption Treatment of Waste Water of Pirimiphos Methyl by Bentonite,". *Fine Chem Intermed*, 4, 2011..

Yesi, Sisnandy, F. P., Ju, Y. H., Soetaredjo, F. E., & Ismadji, S. (2010). Adsorption of acid blue 129 from aqueous solutions onto raw and surfactant-modified bentonite: application of temperature-dependent forms of adsorption isotherms. *Adsorption Science & Technology*, 28(10), 847-868.

Zachara, J. M., Cowan, C. E., & Resch, C. T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et cosmochimica acta*, 55(6), 1549-1562.

Zen, S., & El Berrichi, F. Z. (2016). Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution. *desalination and water treatment*, 57(13), 6024-6032.

Zhao, G., Jiang, L., He, Y., Li, J., Dong, H., Wang, X., & Hu, W. (2011). Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management. *Advanced materials*, 23(34), 3959-3963.

Zhou, M., Fu, W., Gu, H., & Lei, L. (2007). Nitrate removal from groundwater by a novel three-dimensional electrode biofilm reactor. *Electrochimica Acta*, 52(19), 6052-6059.

BÖLÜM III

Karasal Ekosistemlerde Toprak Tuzluluğunun Bitki Taksonları Üzerine Etkileri

Melda DÖLARSLAN¹
Ebru GÜL²

Giriş

21'inci yüzyılın başlangıcı, küresel anlamda su kaynaklarının kıtlığı, çevresel kirlilik ve toprak ile suyun tuzlanmasının arttığı bir döneme işaret etmektedir. Artan insan nüfusu ve ekime elverişli arazilerin azalması tarımsal sürdürülebilirlik için iki tehdittir (Shahbaz & Ashraf, 2013; Shrivastava & Rajesh, 2015).

Tuzluluk, karasal ekosistemlerin şekillenmesinde önemli bir rol oynayan çok önemli bir çevresel parametredir. Topraktaki

¹ Doç. Dr. Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi Edebiyat Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Ankara, melda.dolarслан@hbv.edu.tr

² Dr. Öğr. Üyesi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Mühendisliği Bölümü, Çankırı, ebru@karatekin.edu.tr

çözünebilir tuzların konsantrasyonu olarak tanımlanan toprak tuzluluğunun bitki büyümesi, mikrobiyal aktivite ve genel ekosistem dinamikleri üzerinde geniş kapsamlı etkileri vardır. Tuz içeriğinin hassas dengesi, bitki ve hayvan türlerinin dağılımını, besin bulunabilirliğini ve genel ekosistem sağlığını önemli ölçüde etkiler. Karasal ekosistemlerde tuzluluğu etkileyen faktörleri anlamak, bu ortamları yönetmek ve korumak için çok önemlidir.

Zamanla, toprakların tuzlanması ve sodifikasyonu çevresel sürdürülebilirliği ve tarımsal ürün verimliliğini riske atmaktadır (Jamil & ark., 2011; Shrivastava & Rajesh, 2015; Singh, 2015; Ivushkin & ark., 2019; Stavi, Thevs & Priori, 2021). Toprak tuzlanması süreçleri çoğunlukla kurak bölgeleri karakterize etmektedir (Brown et al., 1982; Artzy & Hillel, 1988; Ghassemi, Jakeman & Nix, 1995; Cuevas & ark., 2019; Stavi, Thevs & Priori, 2021). Ancak iklim değişiklikleri, artan sıcaklıklar ve nemli iklim bölgelerinde artan kuraklık sıklığı ve büyüklüğü ile dünyadaki kurak alanların daha da kuruması ve genişlemesi (Cook & ark., 2014; Huang & ark., 2017; Stavi, Thevs & Priori, 2021), toprak tuzlanmasını küresel bir sorun haline getirmektedir.

Toprak tuzluluğu, sodyum (Na^+), potasyum (K^+), klorür (Cl^-) ve sülfat (SO_4^{2-}) dahil olmak üzere suda çözünebilir tuzların varlığını ifade eder. K^+ ve SO_4^{2-} gibi bazı iyonlar aynı zamanda bitki besin maddesi olarak da işlev görürken, Na^+ ve Cl^- bitki besin maddesi olarak kabul edilmez. Bu nedenle, toprak tuzluluğu genellikle Na^+ ve Cl^- üzerine odaklanır (Qadir & ark., 2007). Aynı zamanda, tuzlu topraklar genellikle kök bölgesindeki doygunluk özütünün (ECe) elektriksel iletkenliğinin (EC) 25 °C'de 4 dS/m (yaklaşık 40 mM NaCl) aştığı ve değiştirilebilir sodyumun %15 olduğu alanlardır. (Munns, 2005; Jamil & ark., 2011; Shrivastava & Rajesh, 2015). Tuzluluk, bitkiler tarafından su alımı, bitkiler için besin kullanılabilirliği ve bitki toksisitesi üzerindeki etkileri yoluyla doğrudan (Ayers & Westcot, 1985; Litalien & Zeeb, 2020; Stavi, Thevs & Priori, 2021) ve toprak fiziksel koşullarının bozulması yoluyla dolaylı olarak bitki büyümesini etkiler (Driessen & ark., 2001, Stavi, Thevs & Priori, 2021).

Dünya genelinde toplam ekili tarım alanlarının %20'sinin ve sulanan tarım alanlarının %33'ünün yüksek tuzluluktan etkilendiği tahmin edilmektedir. Ayrıca, düşük yağış, yüksek yüzey buharlaşması, doğal kayaların ayrışması, tuzlu suyla sulama ve kötü kültürel uygulamalar gibi çeşitli nedenlerle tuzlanan alanlar yılda %10 oranında artmaktadır. Bu ekilebilir arazilerin %50'sinden fazlasının 2050 yılına kadar tuzlanacağı tahmin edilmektedir (Jamil & ark., 2011, Shrivastava & Rajesh, 2015).

Tuzluluğa Neden Olan Faktörler

Toprakların tuzluluğu doğal ya da antropojenik faktörlerden kaynaklanabilir. Doğal tuzlanma süreçleri antropojenik faaliyetlerden bağımsız olarak gerçekleşirken, tarım, özellikle de sulu tarım sistemleri bu süreçleri şüphesiz hızlandırmaktadır (Ayers & Westcot, 1985; Ghassemi, Jakeman & Nix, 1995; Forkutsa & ark., 2009; Litalien & Zeeb, 2020; Stavi, Thevs & Priori, 2021).

Doğal Faktörler:

Kayaların Ayrışması: Kayaların parçalanması, tuzlar da dahil olmak üzere mineralleri toprağa bırakır. Yağışın sınırlı olduğu kurak ve yarı kurak bölgelerde, su buharlaşıp geride tuzlar bıraktıkça tuz konsantrasyonu artabilir (Earle, 2015).

Jeolojik Faktörler: Altta yatan jeolojik oluşumların bileşimi toprak tuzluluğunu etkileyebilir. Doğal olarak oluşan tuzlu tortulara veya kaya oluşumlarına sahip alanlar topraktaki tuzluluğa katkıda bulunabilir (Earle, 2015).

Kurak ve Yarı Kurak Koşullar: Düşük yağış ve yüksek buharlaşma oranına sahip bölgeler toprak tuzluluğuna yatkındır. Bu bölgelerde, çözülmüş tuzları taşıyan su, tuzları kök bölgesinin altına süzmek için yeterli olmayabilir ve bu da toprakta birikmelerine neden olur (Shrivastava & Kumar, 2015).

Yüksek Sıcaklıklar: Yüksek sıcaklıklar buharlaşma oranını artırarak topraktaki tuzları yoğunlaştırabilir. Bu durum özellikle

suyun hızla buharlaşarak tuzları geride bıraktığı sıcak iklimlerde geçerlidir (Xie & ark., 2017).

Antropojenik Faktörler:

Sulama Uygulamaları: Yanlış sulama uygulamaları toprak tuzluluğuna katkıda bulunabilir. Özellikle kurak bölgelerde aşırı sulama, fazla su buharlaşıp geride çözünmüş tuzlar bıraktığından tuzların birikmesine yol açabilir. Isidoro & Grattan, 2011).

Sulama için Tuzlu Su Kullanımı: Bazı bölgelerde, sulama için tuzlu su kullanılması toprağa tuzların karışmasına neden olabilir. Zamanla tuzlar birikerek toprak tuzluluğuna yol açar (Pang, Yang & Han, 2004).

Zayıf Drenaj: Yetersiz drenaj sistemleri toprakta tuz birikmesine neden olabilir. Suyla tıkanmış koşullar, su buharlaştıkça tuzların birikmesine yol açabilir (Valipour, 2014).

Arazi Temizliği: Ormansızlaştırma ve diğer arazi temizleme faaliyetleri toprak tuzluluğunu düzenleyen doğal süreçleri bozabilir. Bitki örtüsünün kaldırılması topraktaki su dengesini değiştirerek tuzluluğun artmasına neden olabilir (Thorburn, Gordon & McIntyre, 2002).

Endüstriyel Atıksular: Tuz içeren endüstriyel atıkların toprağa boşaltılması toprak tuzluluğuna katkıda bulunabilir (Mohamed & ark. 2019).

Kentleşme: Kentsel gelişim doğal drenaj düzenini değiştirerek su basmasına ve toprakta tuzluluğun artmasına neden olabilir (Misra, 2011).

Madencilik Faaliyetleri: Bazı madencilik faaliyetleri toprağa tuz bırakarak tuzluluğa katkıda bulunabilir (Warhate & ark., 2006).

Biyolojik Faktörler:

Bitki Türleri: Bazı bitki türleri tuzlu koşullara diğerlerinden daha toleranslıdır. Ancak, yerli olmayan, tuza duyarlı bitkilerin bir

ekosisteme girmesi toprak tuzluluğu sorunlarını daha da kötüleştirebilir (Volkmar, Hu & Steppuhn, 1998).

Mikrobiyal Faaliyet: Toprak mikroorganizmaları besin döngüsünde ve tuz dengesinde rol oynar. Arazi kullanımı değişiklikleri veya kirlilik gibi faktörlerden etkilenen mikrobiyal topluluklardaki değişiklikler, toprak tuzluluk dinamiklerini etkileyebilir (Morrissey & ark., 2014).

Tuzluluğun Bitkiler Üzerine Etkileri

Toprakta veya suda yüksek konsantrasyonlarda tuz bulunması anlamına gelen tuzluluk, bitki büyümesini ve gelişimini derinden etkileyen önemli bir çevresel stres faktörüdür. Doğal ve antropojenik faktörler nedeniyle küresel toprak tuzlanması sorunu artmaya devam ederken, tuzluluğun bitkileri etkilediği karmaşık mekanizmaları anlamak çok önemlidir.

İyon Toksisitesi: Tuzlu topraklarda yaygın olarak bulunan yüksek seviyelerdeki sodyum (Na^+) ve klorür (Cl^-) iyonları bitkiler için toksik olabilir. Bu iyonlar besin alımı, enzim aktivitesi ve fotosentez gibi çeşitli fizyolojik süreçleri bozabilir (Munns & Tester 2008).

Ozmotik Stres: Topraktaki tuz, toprak çözeltisindeki su potansiyelini azaltarak ozmotik stres yaratabilir. Su, daha düşük çözünen madde konsantrasyonuna sahip alanlardan (bitki köklerinin içinde) daha yüksek çözünen madde konsantrasyonuna sahip alanlara (toprakta) hareket ettiğinden, bu durum bitkilerin suyu emmesini zorlaştırır. Sonuç olarak, toprakta su olsa bile bitkiler su eksikliği yaşayabilir (Flowers & Colmer 2008).

Oksidatif Stres: Tuzluluk, bitki hücrelerinde reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu tetikleyerek oksidatif strese neden olur. Yüksek ROS seviyeleri proteinler, lipidler ve nükleik asitler dahil olmak üzere hücre yapılara zarar verebilir (Gill & Tuteja 2010).

Besin dengesizlikleri: Tuzluluk, bitki kökleri tarafından temel besin maddelerinin alımını engelleyebilir. Yüksek tuz

konsantrasyonları potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi besin maddelerinin emilimi ile rekabet edebilir. Bu da bitkide besin dengesizliklerine ve eksikliklerine yol açabilir (Castillo & ark., 2022).

Hücresel Hasar: Tuz stresi bitki hücrelerinde hasara neden olabilir. Bitki dokularında tuz birikimi hücresel yapıları ve fonksiyonları bozabilir. Ayrıca oksidatif strese neden olabilen ve hücre zarlarına, proteinlere ve DNA'ya zarar verebilen reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimine yol açabilir (Nawaz & ark., 2010).

Fotosentez üzerine etkisi: Yüksek tuzluluk seviyeleri, bitkilerin güneş ışığını enerjiye dönüştürme süreci olan fotosentezi olumsuz etkileyebilir. Tuz stresi klorofil içeriğini azaltabilir, kloroplastların yapısını bozabilir ve fotosentezde yer alan enzimleri inhibe edebilir, sonuçta bitkinin enerji üretme kabiliyetinde bir azalmaya yol açabilir (Chaves, Costa & Saibo, 2011).

Bodur Bitki Büyümesi ve Verim Azalması: Ozmotik stres, iyon toksisitesi, besin dengesizliği ve fotosentezin azalmasının birleşik etkileri, bodur bitki büyümesine ve mahsul veriminin düşmesine neden olabilir. Tarımsal ortamlarda bunun önemli ekonomik etkileri olabilir (Eynard, Lal & Wiebe, 2005).

Türler ve Genotipik Değişkenlik: Farklı bitki türleri ve hatta bir tür içindeki farklı genotipler tuzluluğa karşı toleransları açısından farklılık gösterebilir. Bazı bitkiler tuzlu koşullarla başa çıkmak için tuz atılımı, iyon bölme ve ozmotik ayarlama gibi mekanizmalar geliştirmiştir (Munns & Tester 2008).

Uzun Vadeli Toprak Bozulması: Tuzlu suyla sürekli sulama yapılması veya toprakta tuz bulunması uzun vadeli toprak bozulmasına yol açabilir. Tuzlar zamanla birikerek toprağı birçok bitki türü için uygunsuz hale getirebilir.

Tuzluluğun bitkiler üzerindeki etkisini azaltmaya yönelik çabalar arasında tuza toleranslı ürünlerin kullanılması, sulama uygulamalarının iyileştirilmesi, toprak iyileştirmelerinin

uygulanması ve ıslah programları yoluyla tuzlu koşullara daha toleranslı bitki çeşitlerinin geliştirilmesi yer almaktadır (Zia-ur-Rehman & ark., 2016).

Tuzluluğun İyileştirilmesi

Toprak tuzluluğu küresel tarım için önemli bir tehdit oluşturmakta ve dünyadaki ekili alanların yaklaşık %20'sini etkilemektedir. Topraktaki yüksek tuz seviyeleri bitki büyümesi, verim ve genel tarımsal üretkenlik üzerinde zararlı etkilere neden olabilir. Toprak tuzluluğunun iyileştirilmesi, sürdürülebilir tarım ve gıda güvenliği için çok önemlidir.

Genetik Yaklaşımlar: rnlerde tuzluluk stresini ele almak için umut verici bir yol genetik iyileştirmedir. Bitki ıslah programları, tuz toleransı ile ilişkili genlerin tanımlanması ve dahil edilmesi yoluyla tuza toleranslı çeşitlerin geliştirilmesinde başarılı olmuştur. Örneğin, SOS1 (Tuza Aşırı Duyarlı 1) ve NHX (Na⁺/H⁺ değiştirici) gibi iyon taşıyıcılarını kodlayan genlerin aşırı ekspresyonu, çeşitli ürünlerde tuz toleransını artırmada olumlu etkiler göstermiştir (Munns & Tester, 2008).

Toprak Düzenlemeleri: Toprak tuzluluğunu iyileştirme potansiyelleri açısından çeşitli toprak katkıları araştırılmıştır. Jips (kalsiyum sülfat) toprak yapısını iyileştirmek ve sodyum konsantrasyonlarını azaltmak, böylece su infiltrasyonunu artırmak ve daha iyi kök büyümesini teşvik etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Qadir & ark., 2007). Kompost ve gübre gibi organik katkı maddelerinin de toprak yapısını ve su tutma özelliğini iyileştirdiği, dolayısıyla tuzluluğun bitki büyümesi üzerindeki etkisini azalttığı grlmştir (Abd-Alla & ark., 2016).

Sulama Yönetimi: Toprakta tuz birikimini önlemek için etkin su yönetimi şarttır. Damla sulama ve diğer hassas sulama teknikleri tuzlu su kullanımını en aza indirebilir ve kök bölgesine yakın tuz birikimini önleyebilir. Ayrıca, sulama için acı su kullanımı, toprağın daha fazla tuzlanmasını önlemek için dikkatli bir izleme ve yönetim gerektirir (Zhang & ark., 2015).

Biyoremediasyon: Tuza toleranslı bakteriler ve mantarlar gibi mikroorganizmalar, toprak sağlığını iyileştirme ve tuzluluk seviyelerini azaltma konusunda umut vaat etmektedir. Bu mikroorganizmalar tuz bileşiklerinin parçalanmasını kolaylaştırabilir ve bitkiler için besin kullanılabilirliğini artırabilir. Ayrıca, tuza toleranslı bitkiler olan halofitlerin tarımsal ormancılık ve fitoremediasyon stratejilerinde kullanılması, toprak tuzluluğunu azaltma potansiyeli nedeniyle dikkat çekmiştir (Rozema, Flowers & Shabala, 2017).

Hassas Tarım ve Uzaktan Algılama: Hassas tarım ve uzaktan algılama teknolojilerindeki gelişmeler, çiftçilerin toprak tuzluluk seviyelerini gerçek zamanlı olarak izlemelerini ve sahaya özel yönetim uygulamaları yapmalarını sağlamaktadır. Bu, iyileştirici önlemlerin hedefli bir şekilde uygulanmasına, kaynak kullanımının optimize edilmesine ve tuzluluk yönetimi stratejilerinin çevresel etkisinin en aza indirilmesine olanak tanır (Krause, Lundström & Nissanka, 2019).

KAYNAKÇA

Abd-Alla, M. H., El-Bassiouny, H. M., & El-Nemr, M. A. (2016). Improving sandy soil properties and nutrient availability using organic treatments. *Soil and Tillage Research*, 155, 171-177.

Artzy, M., and Hillel, D. (1988). A Defense of the Theory of Progressive Soil Salinization in Ancient Southern Mesopotamia. *Geoarchaeology* 3, 235–238. doi:10.1002/gea.3340030306

Ayers, R. S., and Westcot, D. W. (1985). *Water Quality for Agriculture*. Rome: FAO. FAO Irrigation and Drainage Paper no. 29.

Brown, V. A., Brown, K. C., Siddoway, F. H., Mayland, H. F., and Miller, M. R. (1982). Continuing Education Needs of Occupational Health Nurses. *Occup. Health Nurs.* 30, 22–26. U.S. Department of Agriculture Conservation Research Report No. 30. doi:10.1177/216507998203000404

Castillo, J. M., Mancilla-Leytón, J. M., Martins-Noguerol, R., Moreira, X., Moreno-Pérez, A. J., Muñoz-Vallés, S., ... & Cambrollé, J. (2022). Interactive effects between salinity and nutrient deficiency on biomass production and bio-active compounds accumulation in the halophyte *Crithmum maritimum*. *Scientia Horticulturae*, 301, 111136.

Chaves, M. M., Costa, J. M., & Saibo, N. J. M. (2011). Recent advances in photosynthesis under drought and salinity. *Advances in botanical research*, 57, 49-104.

Cook, B. I., Smerdon, J. E., Seager, R., and Coats, S. (2014). Global Warming and 21st century Drying. *Clim. Dyn.* 43, 2607–2627. doi:10.1007/s00382-014-2075-y

Cuevas, J., Daliakopoulos, I. N., del Moral, F., Hueso, J. J., and Tsanis, I. K. (2019). A Review of Soil-Improving Cropping Systems for Soil Salinization. *Agronomy* 9, 295. doi:10.3390/agronomy9060295

Driessen, P., Deckers, J., Spaargaren, O., and Nachtergaele, F. (2001). *Lecture Notes on the Major Soils of the World*. Rome: Food and Agriculture Organization. Available at: <http://www.fao.org/3/y1899e/y1899e.pdf>.

Earle, S. (2015). *Physical Geology*. Victoria, B.C.: BC campus. Retrieved from <https://opentextbc.ca/geology/>

Eynard, A., Lal, R., & Wiebe, K. (2005). Crop response in salt-affected soils. *Journal of sustainable agriculture*, 27(1), 5-50.

Flowers, T. J., & Colmer, T. D. (2008). Salinity tolerance in halophytes. *New Phytologist*, 179(4), 945–963.

Forkutsa, I., Sommer, R., Shirokova, Y. I., Lamers, J. P. A., Kienzler, K., Tischbein, B., et al. (2009). Modeling Irrigated Cotton with Shallow Groundwater in the Aral Sea Basin of Uzbekistan: II. Soil Salinity Dynamics. *Irrig. Sci.* 27, 319–330. doi:10.1007/s00271-009-0149-0

Ghassemi, F., Jakeman, A. J., & Nix, H. A. (1995). *Salinisation of Land and Water Resources: Human Causes, Extent, Management and Case Studies*. Wallingford: CABI Publishing, 526.

Gill, S. S., & Tuteja, N. (2010). Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 48(12), 909–930.

Huang, J., Li, Y., Fu, C., Chen, F., Fu, Q., Dai, A., et al. (2017a). Dryland Climate Change: Recent Progress and Challenges. *Rev. Geophys.* 55, 719–778. doi:10.1002/2016rg000550

Isidoro, D., & Grattan, S. R. (2011). Predicting soil salinity in response to different irrigation practices, soil types and rainfall scenarios. *Irrigation Science*, 29, 197-211.

Ivushkin, K., Bartholomeus, H., Bregt, A. K., Pulatov, A., Kempen, B., and de Sousa, L. (2019). Global Mapping of Soil Salinity Change. *Remote Sensing Environ.* 231, 111260. doi:10.1016/j.rse.2019.111260

Jamil, A., Riaz, S., Ashraf, M., Foolad, M.R. (2011). Gene expression profiling of plants under salt stress. *Crit. Rev. Plant Sci.* 30 (5), 435–458.

Krause, M., Lundström, C., & Nissanka, S. P. (2019). Precision agriculture technologies for global soil salinity assessment and monitoring. *Land Degradation & Development*, 30(1), 61-75.

Litalien, A., and Zeeb, B. (2020). Curing the Earth: A Review of Anthropogenic Soil Salinization and Plant-Based Strategies for Sustainable Mitigation. *Sci. Total Environ.* 698, 134235. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134235

Misra, A. K. (2011). Impact of urbanization on the hydrology of Ganga Basin (India). *Water resources management*, 25, 705-719.

Mohamed, E. F., Awad, G., Andriantsiferana, C., & Delmas, H. (2019). Effect of Salinity and PH on the industrial effluent treatment by activated carbon: modeling of the kinetic adsorption and equilibrium isotherms. *Environmental Management and Sustainable Development*, 8(1), 77-94.

Morrissey, E. M., Gillespie, J. L., Morina, J. C., & Franklin, R. B. (2014). Salinity affects microbial activity and soil organic matter content in tidal wetlands. *Global change biology*, 20(4), 1351-1362.

Munns, R., & Tester, M. (2008). Mechanisms of Salinity Tolerance. *Annual Review of Plant Biology*, 59, 651–681.

Munns, R., Passioura, J. B., Colmer, T. D., and Byrt, C. S. (2019). Osmotic Adjustment and Energy Limitations to Plant Growth in saline Soil. *New Phytol.* 225, 1091–1096. doi:10.1111/nph.15862

Nawaz, K., Hussain, K., Majeed, A., Khan, F., Afghan, S., & Ali, K. (2010). Fatality of salt stress to plants: Morphological, physiological and biochemical aspects. *African Journal of Biotechnology*, 9(34).

Pang, H. C., Yang, J. S., & Yan, H. J. (2004). Effects of irrigation with saline water on soil salinity and crop yield. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 10(6), 599-603.

Qadir, M., Oster, J. D., Schubert, S., Noble, A. D., and Sahrawat, K. L. (2007). Phytoremediation of Sodic and Saline-Sodic Soils. *Adv. Agron.* 96, 197–247. doi:10.1016/s0065-2113(07)96006-x

Rozema, J., Flowers, T., & Shabala, S. (2017). Halophytes—An integrative anatomical study. *Annals of Botany*, 119(1), 1-11.

Shahbaz, M., Ashraf, M. (2013). Improving salinity tolerance in cereals. *Crit. Rev. Plant Sci.* 32, 237–249.

Shrivastava, P., and Kumar, R. (2015). Soil Salinity: A Serious Environmental Issue and Plant Growth Promoting Bacteria as One of the Tools for its Alleviation. *Saudi J. Biol. Sci.* 22, 123–131. doi:10.1016/j.sjbs.2014.12.001

Singh, A. (2015). Soil Salinization and Waterlogging: A Threat to Environment and Agricultural Sustainability. *Ecol. Indicators* 57, 128–130. doi:10.1016/j.ecolind.2015.04.027

Stavi, I., Thevs, N., & Priori, S. (2021). Soil salinity and sodicity in drylands: A review of causes, effects, monitoring, and restoration measures. *Frontiers in Environmental Science*, 330.

Thorburn, P. J., Gordon, I. J., & McIntyre, S. (2002). Soil and water salinity in Queensland: the prospect of ecological sustainability through the implementation of land clearing policy. *The Rangeland Journal*, 24(1), 133-151

Valipour, M. (2014). Drainage, waterlogging, and salinity. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 60(12), 1625-1640.

Volkmar, K. M., Hu, Y., & Steppuhn, H. (1998). Physiological responses of plants to salinity: a review. *Canadian journal of plant science*, 78(1), 19-27.

Warhate, S. R., Yenkie, M. K. N., Chaudhari, M. D., & Pokale, W. K. (2006). Impacts of mining activities on water and soil. *Journal of environmental science & engineering*, 48(2), 81-90.

Xie, Q., Brady, P. V., Pooryousefy, E., Zhou, D., Liu, Y., & Saeedi, A. (2017). The low salinity effect at high temperatures. *Fuel*, 200, 419-426.

Zhang, W., Zhang, Y., Rengel, Z., & Meney, K. (2015). Crop salt tolerance improvement by two bacterial inoculants in a soil with different salinity levels. *European Journal of Soil Biology*, 68, 10-20.

Zia-ur-Rehman, M., Murtaza, G., Qayyum, M. F., Saifullah, Rizwan, M., Ali, S., ... & Khalid, H. (2016). Degraded soils: origin, types and management. *Soil science: Agricultural and environmental prospectives*, 23-65.

