

**DOĞAL ve MODİFİYE DOĞAL
ZEOLİTLERDE ETİLEN ADSORPSİYONU
ve BAZI UYGULAMALAR**

BURCU ERDOĞAN

**Yüksek Lisans Tezi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Ağustos-2005**

**“Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonunca kabul edilen 041040 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.”**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burcu Erdoğan'ın “Doğal ve Modifiye Doğal Zeolitlerde Etilen Adsorpsiyonu ve Bazı Uygulamalar” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 14.07.2005 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (TezDanışmanı)	: Prof.Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
Üye	: Prof.Dr. Önder ORHUN
Üye	: Yard.Doç.Dr. Tefik ÜNALDI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL ve MODİFİYE DOĞAL ZEOLİTLERDE ETİLEN ADSORPSİYONU ve BAZI UYGULAMALAR

Burcu ERDOĞAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2005, 49 sayfa

Bu çalışmada, Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolitin ısıtmalı yığın yöntemi ile 0.5 M, 1 M, 2 M'luk Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Mg^{+2} iyonik formları, Bigadiç ve Sivas yöresine ait doğal zeolitlerin ise 2 M'luk K^+ , Na^+ , Ca^{+2} iyonik formları hazırlanmıştır.

Üç ayrı yöreye ait doğal zeolitlerin ve iyonik formlarının oda sıcaklığında etilen adsorpsiyonları gravimetrik olarak incelenmiş ve kütle değişim grafikleri çizilmiştir. Gördes yöresine ait doğal zeolitin hazırlanan altı ayrı iyonik formunun, aktif karbonun, potasyum permanganatın (KMnO_4) ve sözkonusu üç yöreye ait doğal zeolitlerin $+2^\circ\text{C}$ 'de etilen adsorpsiyonu incelenmiş ve zamana bağlı olarak kapalı ortamdaki etilen konsantrasyonunun değişim miktarına ilişkin grafikler çizilmiştir. Ayrıca doğal zeolitlerin IR spektrumları çekilerek etilen adsorpsiyonu incelenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda, Balıkesir (Bigadiç) yöresine ait doğal zeolitin ve hazırlanan K^+ , Na^+ , Ca^{+2} iyonik formlarının etilen gazını diğer modifiye zeolitlere ve aktif karbona göre daha iyi adsorpladığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Etilen, Adsorpsiyon, Doğal Zeolit, Modifiye Zeolit, Potasyum Permanganat

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ADSORPTION OF ETHYLENE (C_2H_4) ON NATURAL and MODIFIED NATURAL ZEOLITES and SOME APPLICATIONS

Burcu ERDOĞAN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2005, 49 pages

In this study, 0.5 M, 1 M and 2M Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mn^{+2} and Mg^{+2} ionic forms of the natural zeolites obtained from Manisa Gördes, Balıkesir Bigadiç and Sivas were prepared by heated Batch method.

The adsorption graphs of the natural zeolites and their modified forms were plotted out by making adsorption with ethylene gas at room temperature. Additionally, ethylene adsorption of the obtained samples, their ionic forms, activated carbon and $KMnO_4$ at $+2^\circ C$ temperature was determined and those of the ethylene concentration – time graphs were plotted out. Besides, the ethylene adsorption of the natural zeolites and their modified forms were examined by getting their IR spectrums.

At the end of the experiments, it was determined that the natural zeolite belonging to Balıkesir (Bigadiç) and its ionic forms adsorbed ethylene better than the other natural zeolites and their modified forms and activated carbon.

Keywords: Ethylene, Adsorption, Natural Zeolite, Modified Zeolite, Potassium Permanganate

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin her aşamasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, deneysel çalışmalarda gerekli bütün imkanları sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında her zaman yardımlarını ve önerilerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof.Dr. Önder ORHUN'a ve S.D.Ü. Ziraat Fak. Öğretim Üyesi Doç.Dr. Mehmet Ali KOYUNCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında öneri ve desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Yard. Doç. Dr. Meryem SAKIZCI' ya ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Hasan BİRCAN'a teşekkürlerimi sunarım. Zeolit numunelerin IR spektrumlarının çekilmesinde yardımcı olan, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi (BİBAM)'da görevli Arş. Gör. Özgür ALVER'e ve Arş.Gör. Cemal PARLAK'a teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemi sağlayan, sevgilerini ve desteklerini hep yanımda hissettiğim anneme ve kardeşime manevi desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Burcu ERDOĞAN

Ağustos-2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON	2
2.1. Adsorpsiyon	2
2.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.2.1. Feundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.2.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	7
2.2.3. BET Adsorpsiyon İzotermi	10
3. ETİLEN	13
3.1. Giriş	13
3.2. Etilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
3.3. Etilenin Kullanım Alanları.....	14
4. ZEOLİTLER	16
4.1. Giriş.....	16
4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri.....	17
4.3. Doğal Zeolitler	19
4.3.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri	19
4.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri	19
4.4. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları	22

4.4.1. Adsorpsiyon Uygulamaları	22
4.4.2. İyon Değişirici Olarak Uygulamaları.....	23
4.4.3. Katalizör Uygulamaları.....	24
4.5. Tarım ve Endüstride Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	24
4.5.1. Tarım ve Bahçecilik	25
4.5.2. Su Tarımı.....	27
5. TAZE MEYVE ve SEBZELERİN KONTROLLÜ ATMOSFER MUHAFAZASI	28
5.1. Giriş.....	28
5.2. Kontrollü Atmosferde Muhafazanın Yararları	29
5.3. Kontrollü Atmosferli Depoların Yapı Özellikleri.....	30
5.4. Kontrollü Atmosferli Depolarda Depolama Faktörleri.....	31
5.4.1. Sıcaklık.....	31
5.4.2. Oransal nem	31
5.4.3. Havalandırma ve Hava Hareketi	31
5.5. Hava Bileşimi ve Denetimi	32
5.5.1. Tek Yönlü Kontrollü Atmosferli Depolar.....	32
5.5.2. İki Yönlü Kontrollü Atmosferli Depolar	33
5.6. Kontrollü Atmosferde Muhafaza Tipleri	33
5.6.1. Kısa Süreli Yüksek CO ₂ 'de Muhafaza.....	33
5.6.2. Gaz Konsantrasyonlarında Çok Hızlı Ayarlandığı Kontrollü Atmosferde Muhafaza	34
5.6.3. Çok Düşük Oksijen Konsantrasyonunda Muhafaza	34
5.6.4. Düşük Etilen Konsantrasyonunda Muhafaza	35
5.6.5. Düşük Atmosfer Basıncında Muhafaza	35
5.7. Kontrollü Atmosferli Depolarda Gaz Konsantrasyonların Ayar Kontrolü	35
6. İNFRARED SPEKTRUMU	36

7. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
7.1. Doğal Zeolitlerin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması	37
7.2. Doğal Zeolitlerin ve Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Etilen Adsorpsiyonu	38
8. SONUÇ ve YORUM	44
KAYNAKLAR	46
EKLER.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon potansiyel enerji değerleri.....	4
2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sırasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi	5
2.3. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm	10
3.1. Etilen molekülü	13
4.1. Zeolitin yapısı	18
4.2. Havana, Küba'da zeoponik alt tabaka kullanılarak yetiştirilen domatesler	26
4.3. Mekik uçuşları ve uzay istasyonlarında kullanılmak üzere zeoponik alt tabaka kullanılarak yetiştirilen buğday.....	26
7.1. Zeolit- elma ve $KMnO_4$ - elma ortamındaki etilen adsorpsiyonuna ilişkin deney düzeneği.....	40
7.2. Sivas, Bigadiç ve Gördes yöresine ait doğal zeolitlerin etilen adsorpsiyonuna ait deney düzeneği.....	42
7.3. Etilen adsorpsiyonuna ilişkin gravimetrik ölçümlerin yapıldığı deney düzeneği	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları.....	8
3.1. Etilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	14
7.1. Modifiye Gördes zeolitlerinde etilen adsorpsiyonuna ilişki gram cinsinden kütle değişim miktarları (ortalama nem % 10-15, ortalama sıcaklık 20-25°C).....	39
7.2. Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonuna ilişkin gravimetrik ölçümler (ortalama nem % 10-15, ortalama sıcaklık 20-25°C).....	40
7.3. Zeolit-elma ve KMnO ₄ -elma ortamındaki oda sıcaklığındaki etilen konsantrasyonundaki değişim miktarı	41
7.4. Sivas, Bigadiç ve Gördes yöresine ait doğal zeolitlerde buzdolabı ortamındaki etilen konsantrasyonu değişim miktarları ...	42

1. GİRİŞ

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren kristal yapıya sahip olan sulu alüminosilikat mineralleridir. Yunanca zeo-lithos (kaynayan taş) anlamına gelir. Gerçekten de yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında bu olay gözlenebilir.

Zeolitlerin ayırt edici özellikleri, iyon değişimi, yapısındaki suyu tersinir olarak kaybetme ve kazanabilmesi, moleküler eleme olarak sıralanabilir. Zeolit yapıda metal katyonları ve su molekülleriyle dolu, birbiriyle kanallarla bağlanmış boşluklar bulunur.

1756 yılındaki keşiflerinden bu yana yaklaşık 200 yıldır jeologlar, zeolitlerin bazaltlar ve diğer volkanik kayaların küçük oyuklarında meydana geldiklerini kabul etmektedirler.

Az miktarda olmaları ve polimineralik doğası zeolitleri mineral toplayıcıları açısından ilginç kılmış olsa da, ticari kullanım alanı bulma konusunda somut adımlar daha sonra atılmıştır.

Sentetik zeolit üretimi 1950'lerin sonlarına doğru önem kazanmıştır. Göl ve deniz sularında volkanik külün değişimiyle oluşmuş zeolitçe zengin yataklar A.B.D.'nin kuzeyinde ve dünyanın farklı birçok bölgesinde bulunmuştur. Genel olarak, bu yataklar yüzeye yakın bulunduğu için kolaylıkla çıkarılabilmektedir.

Doğal zeolitlerin endüstride ve tarımda çok değişik uygulamalarıyla ilgili çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Bu uygulamalar zeolitin üç temel özelliğine dayanmaktadır. Bunlar: iyon değişimi, adsorpsiyon ve moleküler elek özelliğidir. Bu çalışmada zeolitin adsorpsiyon özelliğinden faydalanarak doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu incelenmiştir [1].

Zeolitlerin etilen adsorpsiyonu ile ilgili yayınlardan bazıları şunlardır: 1997 yılında T.V. Suslow'un, 1998 yılında ise T.V. Suslow ve G. Peiser'in yaptıkları çalışmalarda zeolitdeki etilen adsorpsiyonuna etki eden faktörler incelenmiştir [2]. Bu konuda K. Berlier ve arkadaşlarının da 1995 yılına ait yayınları bulunmaktadır [3]. Ayrıca L. Defu ve W. Jingu 2002 yılında moleküler elek üzerine etilen adsorpsiyonunu çalışmışlardır [4].

Etilen adsorpsiyonuna ilişkin yapılan çalışmada, Manisa (Gördes), Balıkesir (Bigadiç) ve Sivas yöresine ait doğal zeolitler ve hazırlanan çeşitli iyonik formları kullanılmış ve hangisinin etileni daha iyi tuttuğu belirlenmiştir.

2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyon

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katı ile temasa getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler sonucunda görülmektedir ki gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler veya katının yüzeyinde tutunurlar. Birinci olay absorpsiyon, ikinci olay ise adsorpsiyon olarak adlandırılır. Her iki olay birlikte oluşuyorsa bu kez sorpsiyon olayından söz edilir. Yani gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyi ile temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kesimi, yüzey üzerinde adsorbe edilmiş tabaka durumuna geçer. Bu olayda katı “adsorplayıcı”, yüzeyde tutulan gaz veya buhar ise “adsorplanan” olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon, sadece katının yüzeyinde toplanma olayı olup absorpsiyonun özel bir durumudur. Bu nedenle bu iki olayı karıştırmamak gerekir. Katı yüzeyinde belirli miktar gazın adsorplanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte ortamın sıcaklığı ve gaz basıncıyla da değişmektedir [5].

Adsorbentler gözenekli materyallerdir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2nm den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir. Katının 1 gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı artacaktır [6,7].

Katı yüzeylerde gerçekleşen tüm adsorpsiyon olayları iki ana gruba ayrılabilir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ya da kısaca fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon. Adi sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon, yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok sürekli dipol ve kuadrapol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımı ile oluşur ve Van der Waals veya ikincil valans kuvvetlerini içerir. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyona

“Van der Waals adsorpsiyonu” da denir. Kemisorpsiyon ise adsorban veya adsorplanan maddeler arasındaki elektron transferinin neden olduğu kimyasal etkileşimleri içerir. Kemisorpsiyon aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da adlandırılır.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon ısısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonucu olan tutunmalara, kimyasal adsorpsiyon; -200 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonucu olan tutunmalara denir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşmaları gerekir [5,8].

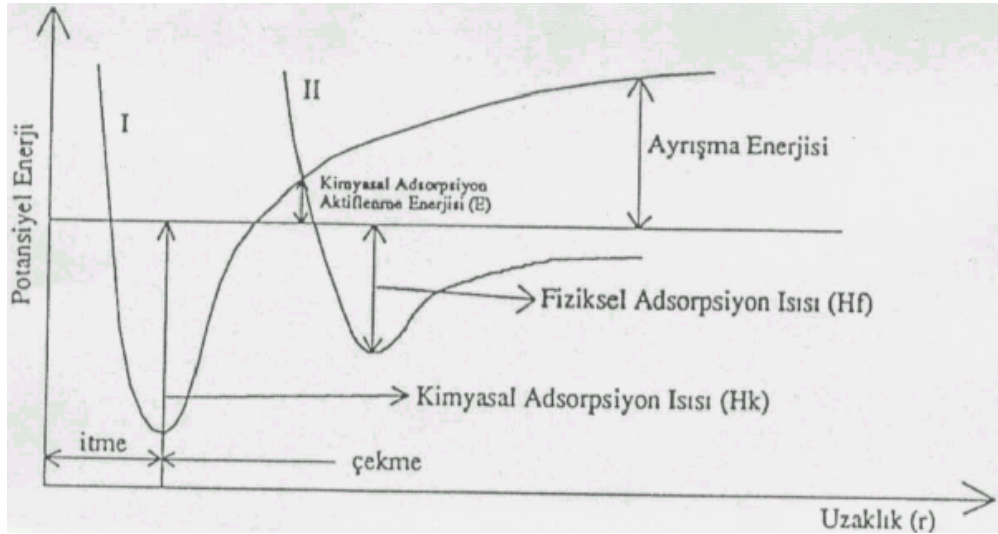
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir;

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 adsorpsiyona ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.
2. Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.
3. Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikili sistemin türüne bağlıdır.
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
5. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.
7. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir. Adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etmeye eğilimlidir, fakat bu desorpsiyon ile engellenmiştir. Desorpsiyon, adsorpsiyon karşıtı bir süreçtir. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok

zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplanan tekrar kazanılması için sistemlerde tercih edilmektedir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark aşağıdaki potansiyel enerji eğrisiyle gösterilmiştir. Bu amaçla diatomik bir gazın metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorplanması olayını inceleyelim.

Şekil 2.1’de adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I-eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II-eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II-eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan diğerine, enerjide bir değişiklik olmaksızın geçebilir. Kimyasal adsorpsiyonda diatomik gazı ayrıştırır. Bu nedenle uzak mesafelerde, pozitif değerlikli ve aktiflenme enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisi ile karşılaşılır. Eğer fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiyorsa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin adsorpsiyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşı gelir.

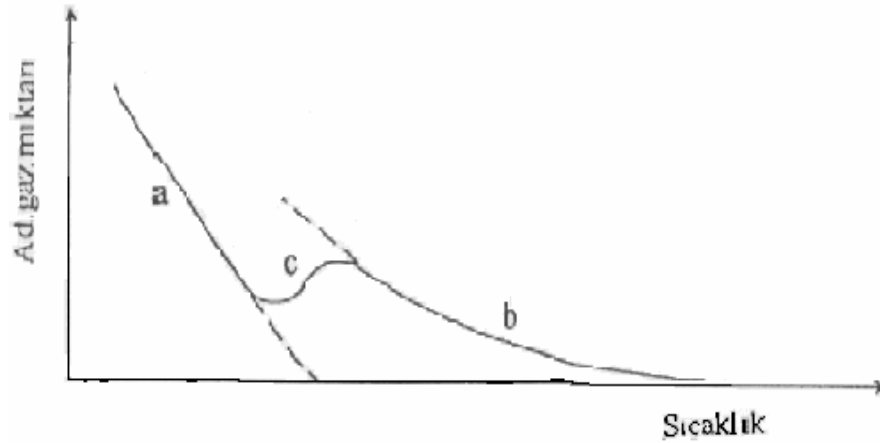


Şekil 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri [9]

Her iki adsorpsiyon olayı söz konusu ise önce fiziksel adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyona ait aktiflenme enerjisi büyükse düşük

sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oldukça az gerçekleşir ve bu durumda yalnızca fiziksel adsorpsiyon gözlenir. Gaz belki de fiziksel olarak adsorplanmakta ve sonra da katı ile kimyasal bağ etkileşmesine girerek kimyasal olarak adsorplanmaktadır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 2.2 de gösterilmiştir.

Şekilde a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b eğrisi kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal desorpsiyon, hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşamayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir [9].



Şekil 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sırasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi [9]

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda ilk tabakadaki adsorpsiyon iki faktöre bağlıdır. Bu faktörler; yüzey alanı ve katı ile gaz arasındaki etkileşme enerjisidir. Bir gaz ile farklı adsorplayıcılar arasındaki etkileşme enerjileri çok farklı olmadığından yüzey büyüklüğü enerji faktöründen daha önemli hale gelmektedir.

Kendiliğinden olan süreçlerde Gibbs serbest enerji değişimi negatif olmalıdır, yalnızca endotermik adsorpsiyon durumunda büyük bir pozitif entropi değişimi gözlenebilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Adsorplanan gaz molekülleri ya tamamen tutunurlar, ya da yüzey üzerinde serbestçe iki boyutlu hareket edebilirler. Adsorpsiyondan

önce gaz molekülleri üç boyutta serbest hareket ettiklerinden, adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalır. Adsorplanmış gaz daha düzenli bir duruma geldiği için entropide bir azalma olur. Diğer taraftan, gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entalpisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır.

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri verilebilir Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır [9].

2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon, sadece basınca bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla değişimini veren eğrilere “Adsorpsiyon İzotermi”denir. Bir

adsorpsiyon süreci en iyi izotermelerden anlaşılır. Adsorpsiyon izotermi adsorplanacak maddenin adsorbente eğilimini göstermek için gereklidir. İzoterm, sabit sıcaklık ve basınçta birim adsorbent kütleindeki denge adsorplanan madde konsantrasyonunun karakteristik eğrisidir [6,9].

2.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (2.2)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x; m kütlelerinin adsorpladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Eş 2.2'nin logaritması alınır;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (2.3)$$

bulunur. Eğer yataya log P, ordinata da log x/m değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği nokta log k'yı verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir [9].

3.2.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir.

Fiziksel adsorplanan moleküller, yüzeyde fiziksel kuvvetler tarafından tutulur. Bu adsorpsiyonlarda, adsorplanma ısıları düşük değerdedir. Adsorplanma

sırasında yayılan bu ısılar, gazların yoğunlaşma ısılarına yakın değerlerdedir. Fiziksel adsorplanma ısılarının ölçülmesi ile yüzey alanları ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir. Çizelge 2.1'de karbon üzerinde adsorbe olan bazı gazların fiziksel adsorplanma ısıları görülmektedir [9].

Çizelge 2.1 Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları [5]

Gaz	Karbon Yüzeyindeki Fiziksel Adsorplanma Isısı (kcal/mol)
Hidrojen	0.91
Döteryum	0.95
Azot	2.80

Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır. Her iki adsorplama için de birçok adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek molekül tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak kendi adı ile bilinen ünlü denklemini türetmiştir.

Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yüzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumda yüzeyin bu gazla örtülü kesri θ ise, yüzeyin çıplak kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Denge durumunda, v_1 adsorplama hızı sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplama hızı

$$v_1 = k_1 P(1-\theta) \quad (2.4)$$

bağıntısı ile gösterilmelidir. Burada v_1 adsorplama hızı, P gazın basıncı, k_1 de bir sabittir. Yüzeyde tutulmuş gazın desorplanma hızı ise birim yüzeyin gaz molekülleri ile örtülü miktarı, yani θ ile orantılı olacağından;

$$v_{-1} = k_2\theta \quad (2.5)$$

yazılır. Bu denklemde görülen v_{-1} desorplama hızı, k_2 ise desorplanma ile ilgili hız sabitidir. Denge halinde $v_1 = v_{-1}$ olacağından yukarıdaki bağıntılar birbirine eşitlenirse;

$$k_1P(1-\theta) = k_2\theta \quad (2.6)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2 = b$ olmak üzere,

$$\theta = \frac{bP}{(1+bP)} \quad (2.7)$$

olur.

Adsorplayıcının kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \theta = \frac{V_m bP}{(1+bP)} \quad (2.8)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi alınarak;

$$V = V_m bP = k_1 P \quad (2.9)$$

Henry yasasına indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.10)$$

elde edilir. P/V nin P ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ yi, ordinatı kestiği noktada ise $1/(bV_m)$ yi verir. Eş. (3.8) ile Eş.(2.10) dan;

$$V_m = \frac{a}{b} \quad (2.11)$$

olacaktır, buradan ise Langmuir izoterminden elde edilen V_m ; molar hacim, N ; Avagadro sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı;

$$\sigma = \frac{V_m S_0 N_A}{22400} \quad (2.12)$$

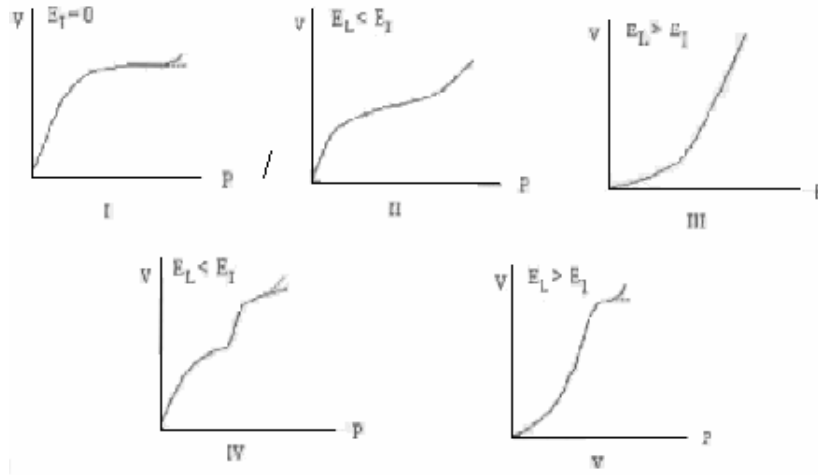
ifadesi ile bulunabilir.

2.2.3 BET adsorpsiyon izotermi

Brunauer, bilinen örneklere göre beş çeşit izoterm ileri sürmüştür.

Şekil 2.3'de P_0 , adsorplanan maddenin doygun buhar basıncı, E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır.

Şimdi bu izotermi sırasıyla inceleyelim.



Şekil 2.3. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm [5]

Tip I:

Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka

adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermeler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

Tip II:

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermdir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler. ($E_1 = E_2 = \dots = E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

Tip III:

Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük hallerde görülen ve az rastlanan adsorpsiyon izotermdir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir.

1. Katı adsorplayıcının yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbirleri ile eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
2. İlk tabakada adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
3. Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlar.
4. Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.

5. İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir. Adsorplayıcının çoğu, küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denklemi genellikle;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (2.13)$$

doğrusal biçimiyle kullanılır. Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, V_m tek tabaka kapasitesidir. C ise, $E_1 - E_L = RT \ln c$ bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının bir ölçüsü olan bir sabittir. P/P_0 bağıl basınç değerine karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğimi $\left[\frac{(c-1)}{V_m c} \right]$, kayması ise $\left(\frac{1}{V_m c} \right)$ dir. Çok tabakalı

adsorpsiyon kuramı kinetik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon cereyan eder. Tip IV ve Tip V izoterm eğrileri adsorplanan maddenin P_0 doymuş buhar basıncına doğru asimtotik olarak yaklaştığından bu durum kılcal bir yoğunlaşmanın cereyan ettiğini gösterir [5].

3. ETİLEN

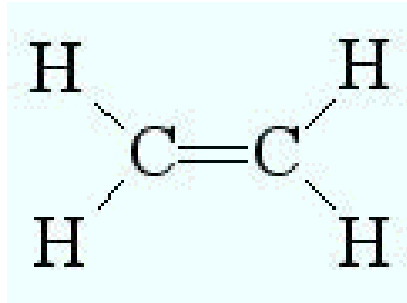
3.1. Giriş

Doymamış hidrokarbonlar ikiye ayrılır. Birincisi iki karbon arasında çift bağ bulunduran hidrokarbonlardır ki bunlara olefinler denir. İkinci grupta bulunanlar ise iki karbon arasında üç bağ bulunduran hidrokarbonlardır ve asetilenler adını alırlar. Hem olefinler hem de asetilenlere doymamış hidrokarbonlar denir. Çünkü karbonlarının hepsi dört atomla elektron ortaklığı kurmamıştır. Bu nedenle doymamış hidrokarbonlar etkileşmeye çok yatkındır [10].

Olefinlerin en küçük üyesi C_2H_4 yani etilendir. Bu sınıfa olefin adının verilmesinin sebebi, sınıfın ilk üyesi olan etilenin klorla etkileşmeye sokulursa sıvı bir yağ olan, 1,2- dikloretanı meydana getirmesidir [11].

3.2. Etilenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Etilen molekülünde karbon-hidrojen bağları sigma; ve karbon-karbon bağlarının birinin sigma, diğerinin pi türü bağıdır. Karbon-hidrojen sigma bağları, karbonun sp^2 hibrit orbitalleri ile hidrojenin 1 s orbitalinin örtüşmelerinden; karbon-karbon sigma bağı, birinci karbonun sp^2 hibrit orbitali ile ikinci karbonun sp^2 hibrit orbitalinin örtüşmelerinden; ve karbon-karbon pi bağı ise, karbonların p orbitallerinin yan yana örtüşmelerinden oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Etilen Molekülü [11]

Buna göre, etilen molekülünde iki karbon ve dört hidrojen bir düzlemde yer almakta ve pi elektronlarını içeren pi moleküler orbitali, bu düzlemin üstünde ve altında bulunmaktadır. Etilen düzlemsel bir molekül yapısına sahip olup bağ açıları 120° civarındadır.

Etilen için karbon-karbon sigma bağı yaklaşık 95 kkal/mol kuvvetinde; karbon pi bağı ise yaklaşık 68 kkal/mol kuvvetindedir. Ayrıca karbon hidrojen bağlarının 108 kkal/mol kuvvetinde oldukları saptanmıştır. Olefinlerin en küçük üyesi olan etilen gaz formdadır [11]. Çizelge 3.1’de etilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Etilenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [11,12]

Özellik	Değerler
Molekül Ağırlığı	28.05 g / mol
Kaynama Noktası	-103.7 ° C
Donma Noktası	-169.1° C
Yoğunluğu	577 kg / m ³
Patlama Limiti	2.7-36 %
Üçlü Nokta	-169 ° C (120 Pa)
Kritik Nokta	9.4° C (5.06 MPa)

3.3. Etilenin Kullanım Alanları

Etilen, polietilen ve diğer bazı kimyasal maddelerin elde edilmesinde ana ham madde olarak geniş ölçüde kullanılan önemli bir ticari ham maddedir. Endüstri etileni petrol rafinerisinde bir cracking (parçalanma) ürünü olarak elde eder [11].

En basit alken olan etilen Amerika Birleşik Devletleri’nde üretilen en önemli endüstri kimyasallarından biridir. Ülkenin kimya endüstrisi her yıl 13.5 milyon tondan fazla etilen üretir. Etilen birçok endüstriyel bileşiğin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu bileşiklerden bazıları etanol, etilen oksit,

etanal ve polietilen polimeridir. 1943 yılından beri ticari olarak etilen kullanılarak üretilen polietilen, esnek şişelerin, filmlerin, levhaların üretiminde ve elektrik tellerinin yalıtımında kullanılır.

Etilen doğada bir bitki hormonu olarak da bulunur. Domates ve muz gibi meyveler tarafından doğal olarak üretilir ve bu meyvelerin olgunlaştırılmasını sağlar. Yeşil meyvelerin taşınması sırasında daha az zarar görmeleri nedeniyle, yeşil olarak toplanan domates ve muzların olgunlaşmasını sağlamak için etilen, günümüzde ticari meyve endüstrisinde geniş çapta kullanılmaktadır [12].

4. ZEOLİTLER

4.1. Giriş

Zeolit doğal ya da yapay olmak üzere atomik düzeyde gözenekli yapıya sahip sulu alümina silikat bileşiklerine verilen isimdir. İlk olarak İsveçli minerolog Fredrick Crostedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Bu kristaller ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca kaynayan taş anlamına gelen “zeolit” adını almıştır.

Minerologlar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yer bilimleri açısından önemi olmayan volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında E. Erchorn'un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm alümino silikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır. Yanlış tanımlama X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte kristal yapılarının tayin edilmesine kadar sürmüştür.

1925 yılında Wiegel ve Steinhoff, suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını, büyük molekülleri ise bünyelerine kabul etmediklerini bulmuşlardır. Zeolitlerin gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmasından dolayı 1932 yılında McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır. Şabazit ise moleküler elek olarak kullanılan ilk doğal zeolit türüdür [9].

Endüstriyel alanda etkin bir şekilde kullanımı olan zeolitlerin volkanik kayaların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması, bilim adamlarını yapay zeolit metodlarını bulmaya yöneltmiştir. İlk sentezleme çalışmaları İngiltere'de Barrer ve A.B.D'de Union Carbide firması tarafından başlatılmış aynı anda doğada da doğal zeolit arama çalışmaları hızlandırılmıştır. 18.yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucu doğada yaklaşık 39 tür zeolit kristali bulunmuştur ve son 35 yıl içerisinde laboratuvarlarda 150'nin üzerinde zeolit sentezlenmiştir. Bugün A.B.D., İtalya, Japonya ve Yeni Zelanda başta olmak

üzere Türkiye ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolit türleridir. Ülkemizde ise genel olarak gözlenen doğal zeolit türü klinoptilolit ve analsim olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır. Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları detaylı etüdü yapılmış olan Bigadiç-Balıkesir yöresinde bulunmakta olup 500 milyon tonluk bir rezerve sahiptir. Manisa- Gördes sahası ise yaklaşık 20 milyon ton olduğu tahmin edilen rezervi ile ikinci büyük zeolit yatakları olarak bilinmektedir. Türkiye genelindeki zeolit rezervinin ise yaklaşık 50 milyar ton olduğu ileri sürülmektedir [9,13].

Araştırmacılar 1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorpsiyon ve iyon değişimi özelliklerini ortaya çıkarmak amacıyla farklı nitelikte deneyler yapmışlardır. Özellikle şabazit ve mordenit türü zeolitlerin ilginç adsorplama özelliklerinin olduğu ve bazı gazları çok iyi adsorpladıklarını görmüşlerdir [14].

4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri

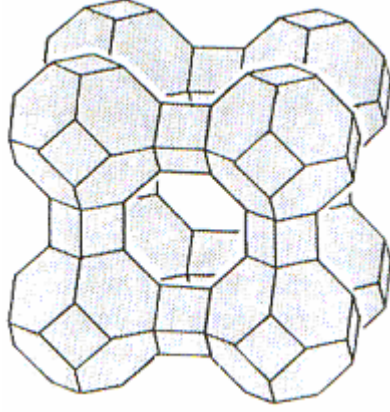
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel olarak kristalografik birim hücre için yapısal formülü;



şeklinindedir. Burada M_1^+ ; Na^+ ya da K^+ gibi tek değerli bir katyon, M_2^{+2} ise Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir [14].

Her hangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijen iyonundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de tetrahedra oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu (+4), alüminyum iyonu (+3) ve oksijen iyonu (-2) değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak (-4) değerliliğini karşılar böylece her oksijen iyonunun (-1) değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Silisyum iyonunun yerine alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir (+1) yüküne ihtiyaç vardır bu (+1) yükü Na^+ , K^+ , Ca^{+2}

gibi değişebilir katyonlarca sağlanır. Dörtüzlülerin bu şekilde birleşmesiyle bir zincir oluşur. Bu zincirler birbirine aradaki Na^+ , K^+ , Ca^{+2} iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık olan, bal peteği görünümlü üç boyutlu bir kristal yapı oluşturur. Şekil 4.1’de zeolitin yapısı verilmiştir.



Şekil 4.1. Zeolitin yapısı [15]

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişme olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Susuzlaştırma adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolit 100-350°C aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su, amonyak, civa buharı vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Zeolitler, bu özelliklerinden dolayı “ moleküler elekler” olarak adlandırılırlar.

Zeolitlerin, alümino silikat anyon çatısında tutulan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yer değişimine olanak sağlaması özelliği, farklı nedenlerle yoğun şekilde incelenmektedir. İyon değişimi yoluyla, katyonların girişinden, ana zeolitin gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu konusu oldukça ilgi çekmektedir. Örneğin Zeolit A'nın gözenek çapı yaklaşık 5Å'dur. Zeolit A'nın sodyum katyonuyla iyon değişimi yapması

durumunda sodyum katyonları pencere yakınlarında yer alarak pencere boyutunu 4Å'a indirirler. Bu tür zeolitlere " modifiye zeolitler" denir. İyon değişim yoluyla gözenek ve pencere boyutlarının değişimi olanağının yanı sıra, gözeneklere yerleşen katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımını etkiler. Bu durum adsorplama özelliklerini de değiştirecektir. İyon değişimi işlemleriyle ilgili çalışmalar, zeolitlerin endüstrideki kullanım alanlarını arttırmaktadır.

Doğal zeolitlerin oluşumu hakkında çeşitli görüşler vardır. 1950 yılına kadar zeolitlerin volkanik kayaların içerisinde olduğu görüşü vardı. Daha sonra zeolitlerin düşük dereceli başkalaşım ve genç yaşlı tortul kayaların oluşmasından sonra alümino silikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu olduğu düşünülmüştür. Volkanik canlıların çoğu, doğal zeolitlerin oluşumu için gerekli alümino silikat ortamlarıdır. Bunun dışında kil mineralleri feldspatlar, Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler [14,16].

4.3. Doğal Zeolitler

4.3.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin % 50'sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının yaklaşık % 90'ına geniş iç yüzey alanları (1000 m²/g) oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca uniform gözenek boyutları ve seçicilik özelliği nedeniyle diğer ticari adsorplayıcılar (aktif alüminyum, silika jel, aktif karbon...) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Silika jel ve aktif karbon gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10Å ile 100Å gibi çok geniş aralıkta değişirken zeolit kristal yapısına bağlı olarak 3Å ile 10 Å arasında tek bir kanal çapına sahiptir [6].

Zeolitlerin başka bir önemli özellikleri de diğer adsorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla fazla değişmemesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalıdır. Zeolitlerdeki SiO₂/AlO₂ mol oranının yüksek olması onların ısıya karşı dayanıklı olduklarını göstermektedir. Zeolitler yapılarında bulunan suyu 150°C-200°C'de, kristal suyunu ise yaklaşık 700°C'de atabilmektedir. Aynı zamanda asit ile muamele

edildiklerinde iç gözeneklerinin büyümesi yanı sıra gözenekler daha homojen bir şekil alabilirler [9].

4.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri

Zeolitler genel olarak yapısal özelliklerine göre yedi gruba ayrılır.

a) **Analsim;** $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$

Cam parlaklığında, renksiz, genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. Kristal sistemi kübiktir. Küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Analsimin % 14.1'ini Na_2O , % 23.2'sini Al_2O_3 , % 54.5'ini SiO_2 ve % 8.2'sini H_2O oluşturur. Sertliği 5-5,5 yoğunluğu $2,25 \text{ g/cm}^3$ ve kırılma indisi 1,48-1,49' dur. Kristal örgü ağı $1,85 \text{ g/cm}^3$ olan analsimin kanal genişliği $2,6 \text{ \AA}$ ve Si/Al oranı 1,63'dür. Kalsiyumca zengin analsim türü dehidratlandığında oda sıcaklığında argon, azot, metan ve etan gibi molekülleri kolay adsorplar [18,19].

b) **Natrolit;** $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$

(Si, Al) O_4 dörtyüzlülerinden oluşan dörtlü halka serbest uçlar paylaşarak başka bir (SiO₄) veya (AlO₄) dörtyüzlüsü ile diğer bir halkaya bağlanır. Kristal sistemi ortorombik , yoğunluğu $2,23 \text{ g/cm}^3$ ve Si/Al oranı 1,44-1,58 arasındadır. Sodyumca zengin bir yapıya sahip olmasına rağmen bazen yapısında Ca^{+2} ve K^+ iyonları bulunabilir.

Kristal örgü ağırlığı $1,76 \text{ g/cm}^3$ olup 8 halkalı kanalların genişliği $2,6 \times 3,9 \text{ \AA}$ 'dur. Adsorplayabileceği en büyük molekül amonyak (NH_3) molekülüdür. Toplam boşluk hacmi %22, kinetik çapı ise $2,6 \text{ \AA}$ 'dur [18,20].

c) **Şabazit;** $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8].13\text{H}_2\text{O}$

Kristal sistemi rombohedraldir. Sertliği 4-5, yoğunluğu $2,05-2,10 \text{ g/cm}^3$, 8 halkalı kanal genişliği $3,7 \times 4,2 \text{ \AA}$ ve 6 halkalı kanal genişliği $2,6 \text{ \AA}$ 'dur. Kristal

boşluğu %47, Si/Al oranı 1,6-3 arasındadır. Isıya oldukça dayanıklı bir zeolit mineralidir. %47 SiO₂, %20 Al₂O₃, %5 CaO, %7 N₂O ve %21 H₂O'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde Ca⁺² iyonları içeren yapı, bazen Na⁺ ve K⁺ içerebilir [18,19].

d) Filipsit; ; (Ca, K₂, Na₂)₅[(AlO₂)₁₀(SiO₂)₂₂].20H₂O

Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu 2,15 g/cm³ olan filipsit türünün Si/Al oranı 1,7-2,4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 olup kristal özgül ağırlığı 1,58 g/cm³'dür. Kristal yapısı 200°C'nin üzerinde bozulabilir. Adsorplayabileceği en büyük molekül su (H₂O) molekülüdür. Kinetik çapı 2,6 Å, toplam boşluk hacmi %30'dur [18,20].

e) Höylandit; Ca[(AlO₂)₈(SiO₂)₂₈].24H₂O

Höylandit zeolit olarak ilk defa tanımlanan bir mineraldir. Doğada çok geniş bir alana dağılmış zeolit grubudur. Bir çok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması, araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. Höylanditin kristal yapısı monoklinik, 8 halkalı kanal genişliği 4,0x5,5Å'dur. 10 halkalı yapıda bu değer 4,4x7,2Å'a çıkar. Sertliği 3,5-4, yoğunluğu 2,18-2,2 g/cm³'dür. Camsı bir görünümü vardır. Renksiz veya sarı, kırmızı renklerde olabilir. %9,2 CaO, %16,8 Al₂O₃, %59,2 SiO₂, %14,8 H₂O'nun bileşiminden oluşur. H₂O molekülleri bakımından zengin olan minerallerde su miktarı 30 mole kadar çıkabilir. Kristal özgül ağırlığı 1,69 g/cm³, kinetik çapı 2,6Å'dır. Eğer 130°C'de dehidratlanırsa, adsorplayacağı en büyük molekül NH₃'tür [18,20].

f) Mordenit; Na₈[(AlO₂)₈(SiO₂)₄₀].24H₂O

Kristal yapısı ortorombiktir. Kristal yoğunluğu 2,13 g/cm³ olan mineralin, %28'lik bir kristal boşluğu vardır. 8 halkalı yapının kanal genişliği 6,7-7Å'dur.

Si/Al oranı 4,17-5,0'dır. Oldukça kararlı bir yapısı vardır. Adsorplayabileceği en büyük molekül C₂H₄'tür. Havanın oksijence zenginleştirilmesinde endüstriyel alanda önemli bir yeri vardır.

g) Fojasit; (Na₂, Ca, Mg, K₂)O AL₂O₃.SiO₂.7H₂O

Kübik yapıya sahip, yoğunluğu 1,91 g/cm³'tür. 12 halkalı kanal genişliği 7,4Å, kristal özgül ağırlığı 1,27 g/cm³'tür. Oldukça kararlı yapısı olan molekülün adsorplayacağı en büyük molekülün (C₂F₃)₃N olduğu bilinmektedir [20].

4.4. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Yapılarındaki adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en çok kullanılan ticari adsorbentlerdir. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkanının olması nedeniyle endüstriyel alanda , tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur.

Zeolitlerin genel kullanım alanlarını özelliklerine göre üç ana başlık altında toplamak mümkündür.

4.4.1. Adsorpsiyon Uygulamaları

Zeolitlerin adsorbent olarak tercih edilmesinde etken özelliklerden biri, düşük kısmi basınçlarda bile bazı sıvı ve gazlar için gösterdiği yüksek adsorplama kapasiteleridir. Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir:

- 1) Arıtma

2) Ayırma

Arıtma gaz ya da sıvı bir materyalin içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Arıtma işlemi zeolitin polar ya da polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek kapasite ve seçicilik özelliği ilkesine dayanmaktadır. Genelde materyalin içinde bulunan safsızlığın oranı % 3 veya daha azdır. Örneğin doğal gazın içinde kaliteyi bozan H₂S, CO₂, kükürt bileşenleri, H₂O, N₂, He ve C₅H₁₀ gibi safsızlıklar mevcuttur.

Zeolit kullanarak doğal gaz istenen saflığa dönüştürülebilir. Yine su, kükürtlü hidrojen, karbondioksit gibi gazlar, petrol ve petrokimya ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılabilir [24].

Bazı arıtma işlemlerinde zeolitin molekül eleme özelliğinden yararlanır. Örnek olarak 3A zeoliti kullanılarak etilen fabrikalarında parçalanma ürünü gazın kurutulması esnasında etilen ve daha ağır hidrokarbonların tutulması gösterilebilir[25].

Hava kirliliğinin kontrolü, biyogazın saflaştırılması, güneş enerjisini depolama- soğutma işlemleri, parçalama ürünü gazların kurutulması, civa, fosfor gibi buharların giderilmesi ve çift camlı pencerelerde nem tutucu olarak kullanımları yine arıtma uygulamalarıdır.

Arıtma işlemlerinin zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Arıtma işlemlerinde adsorplanan madde karışımın %3 ile %50 oranında önemli bir kısmını oluşturur. Özellikle kimya endüstrisinde ayırma işleminin uygulamalarına sıkça rastlanmaktadır. Havadan oksijen ve azot eldesi, normal parafin/izoparafın ayrılması, ksilen ve olefinlerin ayrılması adsorpsiyona dayalı ayırma işlemleriyle gerçekleştirilir [9].

Zeolitlerin diğer ilginç kullanımları, depolanması güç olan gazların adsorplanarak depolanmasıdır [24]. Yine zeolitlerin metan ya da doğal gaz adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır [26].

4.4.2. İyon Değiştirici Olarak Uygulamaları

İyon değiştiriciler, değişebilir anyon ve katyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözeltisi ile temasta iken

bu iyonlar aynı işaretli diğer iyonların sitokiyometrik olarak eşdeğer miktarıyla yer değiştirebilir [14].

Zeolitlerdeki iyon değişiminden suyun sertliğini giderici bileşen olarak deterjan üretiminde, nükleer reaktörlerin sıvı atıklarındaki izotopların tutulmasında, kentsel ve tarımsal atık suların arıtılmasında ve giderek artan çevresel uygulamalarda yararlanılmaktadır. NH_4^+ , balıklar ve sudaki canlılar için toksik etki göstermesinin yanında alglerin büyümesine uygun ortam oluşturarak, göller ve akarsulardaki doğal yaşam dengesinin alt üst olmasına yol açmaktadır. 1971'de bu soruna çözüm bulmak amacıyla Tahoe gölünde hareketli bir iyon değişim ünitesi inşa edilmiştir [14]. Yurdumuzda Bigadiç klinoptiloliti atık sularından NH_4^+ giderilmesi uygulamalarında kullanılan potansiyel bir adaydır [22]. Yine zeolitlerin NH_4^+ iyonlarını tutma yeteneği sayesinde Bigadiç yöresi zeolitleri kullanılarak hemodiyaliz sıvısının rejenerasyonu yapılmıştır [23].

Kullanılmış nükleer yakıt elemanları, bir nükleer reaktörden uzaklaştırılınca, havuzun dibinde depolanır. Derin su diplerinde depolama, uzun zaman dilimi için düşünülürse Cs^{137} ve Sr^{90} gibi radyoizotoplar şeklinde fisyon ürünlerinin suyun dibinde oluşmasına yol açacaktır. Bu ürünleri içeren suyun arıtılması gerekir. Uzun bir süreden bu yana nükleer endüstride zeolitler arıtma amaçlı kullanılmaktadır [14].

Deterjanlarda kullanılan polifosfatların çevreye verdiği zararın giderek artması, deterjan sektörünü çevreye daha az zarar veren bir bileşenin kullanılabilirliğini araştırmaya yöneltmiştir. Kaliteli bir çamaşır yıkama için gereken suyun sertliğini gideren polifosfatlar yerine zeolitlerin kullanımı çevre açısından sorunu çözmüştür [13].

4.4.3. Katalizör Uygulamaları

Otomobil egzozundan yayılan zehirli gazları tutmak amacıyla alüminasilikat yapılı zeolitler ve sentetik moleküler eleklerden tasarlanan katalizörler üzerinde 1949 yılından bu yana çalışılmaktadır [27].

Parçalanma, hidrokraking, metil alkolden benzin eldesi, NO_x indirgenmesi, hidrojenleme, izomerleşme gibi işlemler yine katalizör uygulamalarını kapsar [17].

4.5. Tarım ve Endüstride Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları

Doğal zeolitler, inşaat taşı olarak, çimento ve betonda hafif çakıl ve pozzolans olarak, kağıtta kaplayıcı olarak, nükleer bir patlama nedeniyle havaya yayılan Cs¹³⁷ ve Sr⁹⁰,un uzaklaştırılmasında, ziraat ve bahçecilikte toprak içeriğini düzenleyen malzeme olarak, kentsel, endüstriyel ve tarımsal kirliliklerden ve içme sularından amonyanın geri alınmasında, solar soğutucularda enerji dönüştürücüsü olarak, hayvan yemlerinde ilave katkı olarak, hayvan gübrelere amonyanın uzaklaştırılmasında, ev hayvanı atıklarında koku giderici olarak ve böbrek diyaliz ünitelerinde amonyak filtreleri olarak kullanılmaktadır.

Roma dönemleri boyunca yapı alanında, günümüzde ise uzayda bitki yetiştirmek amacıyla geliştirilmiş olan hidroponik alt tabaka olarak kullanımları, kesik ve yaraların iyileştirilmesindeki başarıları göz önüne alınırsa doğal zeolitlerin gelecekte daha pek çok alanda faydalar sağlayacağı açıktır [1].

4.5.1. Tarım ve Bahçecilik

Doğal zeolitler, Japonya'nın kumlu, kilce fakir topraklarında toprak düzenleyicileri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. 0,988-1,976 kg/m³ zeolit değerlerine sahip klinoptilolitçe zengin tüf kullanmak suretiyle buğday (% 13-15) , patlıcan (% 19-55) , elma (% 13-38) ve havuç (%63) ürünlerinde önemli derecede artışlar kaydedilmiştir.

Sera deneylerinde, klinoptilolit ilave edilmesi sonucunda sera ortamında ve hafif killi topraklarda yetiştirilen turpların kök ağırlıklarında % 53 ile % 59 oranlarında artışlar olduğu tespit edilmiştir.

İtalya'da meyve ağaçlarına zarar veren yaprak bitlerini öldürmek için toz hale getirilmiş doğal zeolitler kullanılmaktadır. Bu reaksiyonun mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Burada zeolitinin kurutucu olarak davrandığı veya zeolitinin

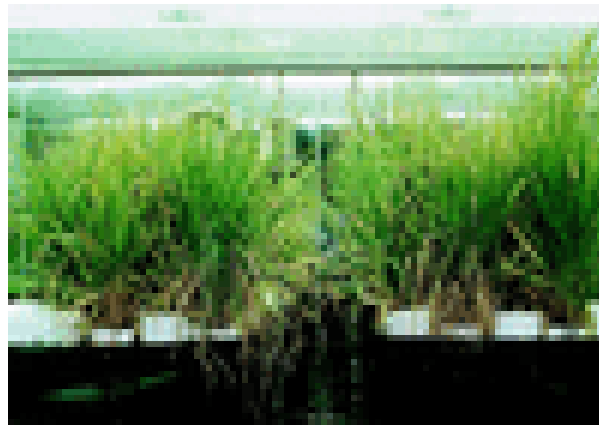
suda yüksek derecedeki alkali özelliği nedeniyle kendisiyle temas eden böcekleri öldürmüş olabileceği düşünölmektedir.

Bataklık kömürü, vermikölit ya da bunları içermeyen zeolit içerkli suni topraklarda bitki yetiştirme işlemine zeoponik adı verilmiştir [1]. Zeoponik alt tabaka kullanılarak Havana, Küba'da yetiştirilen domatesler Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Havana, Küba'da zeoponik alt tabaka kullanılarak yetiştirilen domatesler [1]

Uzay istasyonlarında kullanılmak üzere zeoponik alt tabaka kullanılarak yetiştirilen buğday Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Mekik uçuşları ve uzay istasyonlarında kullanılmak üzere zeoponik alt tabaka kullanılarak yetiştirilen buğday [1]

4.5.2. Su Tarımı

Su tarımında zeolitlere ait 3 temel uygulama alanı ;

- i) balık yuvası ve akvaryum sularından amonyumun uzaklaştırılması
- ii) akvaryum ve taşıma işlemlerinde havalandırma sistemi için oksijen üretimi
- iii) balık yemlerine eklenen katkı

olarak sıralanabilir.

Canlı balık tanklarının taşınması esnasında meydana gelen NH_3 içeriği söz konusu sistemler yardımıyla azaltılmıştır. Jungle laboratuvarlarında bu amaçla tropikal balık içeren çantalara doğal zeolitler ilave edilmiştir.

A.B.D.'de tanecikli yapıdaki klinoptilolit ev akvaryumlarında kullanılmak üzere piyasaya sürülmüştür. Ayrıca dekoratif akvaryum ürünleri olarak geliştirilmiş çeşitli boyutlardaki bloklar meraklıları için satışa sunulmuştur.

Pek çok araştırmacı, alabalık yemlerine az miktardaki klinoptilolit ilavesinin balıklar üzerinde herhangi bir hastalığa yol açmaksızın alabalık üretiminde \geq % 10 kadar bir artışa sebep olduğunu ortaya koymuştur [1].

5. TAZE MEYVE ve SEBZELERİN KONTROLLÜ ATMOSFERDE MUHAFAZASI

5.1. Giriş

Taze meyve ve sebzeler derimden sonra da belirli bir süre canlılıklarını devam ettirirler. Bu süre içerisinde gelişme devresi süresince bünyelerinde biriktirmiş oldukları depo maddelerini zamanla tüketirler. Bundan dolayı da kalitelerinde düşme ve tatlarında bozulmalar meydana gelir. Meyve ve sebzelerde görülen bu fizyolojik yaşlanma olayının asıl nedeni bu ürünlerde derimden sonra da solunum olayının devam etmesidir. Böylece ürünlerin solunumları sırasında bünyelerinde bulunan şekerler parçalanarak CO₂ ve H₂O buharına dönüşür. Meyve ve sebzelerin solunumları üzerine etki eden faktörlerden birisi de sıcaklıktır. Ürünler düşük depo sıcaklıklarında muhafaza edilirse solunum hızlarında azalmalar meydana gelmektedir. Ancak meyve ve sebzelerde sıcaklığın belirli bir derecenin altına düşürülmesi bu ürünlerde çeşitli fizyolojik bozulmalara sebep olmaktadır [28].

Meyve ve sebzelerin solunumları üzerine etki eden faktörlerden bir diğeri de ürünün bulunduğu ortamdaki havanın bileşimidir. Depo atmosferinde O₂ nin belirli bir konsantrasyonun üzerinde bulunması solunumu hızlandırıcı etki yaparken , O₂ konsantrasyonunun düşürülmesi ve CO₂ konsantrasyonunun arttırılması ise solunum hızını azaltmaktadır. Bu şekilde düşük O₂ ve yüksek CO₂ konsantrasyonu içeren ortamlarda muhafaza edilen meyve ve sebzelerde solunum hızı düşmekte ve ürünler daha uzun süre muhafaza edilmektedir. Kontrollü atmosferde depolama yöntemi meyvelerdeki solunum ve buna bağlı olarak da fizyolojik yaşlanmayı yavaşlatmak amacıyla sıcaklık ve atmosfer bileşimlerinin aynı anda kullanıldığı bir tekniktir. Kontrollü atmosferde muhafaza, depo ortamında normal atmosferden farklı bir ortamın meydana getirilmesidir. Bu şekilde depo atmosferinde başta CO₂, O₂, N₂ ve C₂H₄ gazlarının konsantrasyonları değiştirilerek meyve ve sebzeler için istenilen gaz kombinasyonları oluşturulabilmektedir. Bu amaçla iyi yalıtılmış odalar yada hücreler kullanılır. Kontrollü atmosferde muhafaza depo atmosferine karbon

monoksit ilavesiyle depo atmosferinden etilenin uzaklaştırılması da muhafaza üzerine olumlu etki yapmaktadır. Kontrollü atmosferde meyve ve sebze muhafazası yaklaşık 70 yıldır kullanılmakla birlikte özellikle 1960'lı yıllardan sonra yaygınlık kazanmıştır. Günümüzde A.B.D. ve gelişmiş ülkelerde elmaların tamamına yakını kontrollü atmosferde depolanmaktadır. Bazı durumlarda modifiye atmosfer (MA) terimi yanlışlıkla kontrollü atmosfer yerine kullanılmaktadır. Ancak modifiye atmosferde depolamada CO₂ gazının konsantrasyonu artırılıp O₂ konsantrasyonu azaltılırken bu gaz konsantrasyonlarını belirli bir düzeyde tutmak için çaba sarf edilmez. Ortamdaki O₂ ve CO₂ konsantrasyonlarının oranı ürünlerin solunumları sonucu kendiliğinden ya da başlangıçta CO₂ ilavesiyle oluşur. Bu nedenle modifiye atmosferde muhafaza ve kontrollü atmosferde muhafaza terimleri birbirlerinden farklıdır. Türkiye için yeni olan bu muhafaza tekniği konusunda bilgi birikimi ve bu alanda çalışan elemanların yetersizliği nedeniyle, yaklaşık 10.000 ton kapasiteye ulaşan kontrollü atmosferli depolardan çok azı amacına uygun olarak kullanılmaktadır [28].

5.2. Kontrollü Atmosferde Muhafazanın Yararları

Meyve ve sebzelerin kontrollü atmosferde muhafazasının yararları şunlardır:

- a) Meyve ve sebze muhafazasında düşük oksijen, yüksek karbon dioksit konsantrasyonlarında solunum hızı düşer ve klimakterik yükseliş süresi uzar. Genel olarak tüm oksidasyon olayları ve metabolizma faaliyetleri en aza iner. Solunum hızının düşmesine paralel olarak pektin parçalanması, organik asit, karbonhidrat ve askorbit asit kaybı yavaşlar.
- b) Benzer şekilde düşük O₂, yüksek CO₂ konsantrasyonlarında etilen sentezi geriler ve etilene duyarlılık azalır. Bitki dokularında etilen sentezi ancak O₂'nin varlığında gerçekleşir.
- c) Meyve eti sertliği daha uzun süre korunabilir.
- d) Klorofil parçalanması gecikir.
- e) Aroma maddelerinin üretiminde azalma olur.

- f) Rhizopus ve Botrytis gibi ürünlere zarar veren mantarların gelişmesi engellenir.
- g) Depo sıcaklığı daha yüksek tutulduğu için ürünlerde üşüme zararı görülmez.
- h) Yüzeysel kabuk yanıklığı (superficial scald), core flush, internal breakdown gibi fizyolojik bozulmalar engellenebilir.
- ı) Kontrollü atmosferli depodan çıkarılan bazı ürünler manav koşullarında daha uzun süre dayanabilirler.
- i) Meyve ve sebzeler normal soğuk hava depolarına göre daha uzun süre muhafaza edilebilirler.
- j) Fare gibi kemirici hayvanlar kontrollü atmosferli depolarda yaşayamaz.

5.3. Kontrollü Atmosferli Depoların Yapı Özellikleri

Kontrollü atmosferli depolar da başlangıçta normal bir soğuk hava deposu gibi planlanır ve yapılır. Ancak bu depolarda atmosfer kontrolünün sağlanması için özel sistemler gereklidir. Bu sistemlerden en önemlisi gaz yalıtımıdır. Kontrollü atmosferli depolarda oda ölçüleri genel olarak normal soğuk hava depolarına göre daha küçük tutulur. 400-800 m³'lük odalarda bu depolar için en uygun oda büyüklüğüdür. Etkili bir soğutma için soğutma kapasitesi için soğutucu kapasitesi soğukta muhafazaya göre daha yüksek tutulur. Soğutucu gaz olarak Freon tercih edilir. Kontrollü atmosferli depolara giriş çıkışlar engellendiği için soğutma sisteminden olan kaçaklar geç anlaşılır. Bu nedenle bu depolarda amonyak gibi ürüne zarar verebilecek gazların soğutucu olarak kullanılmaması gerekir. Depo duvarlarında ısı yalıtım tabakası üzerine gaz geçirmeyen bir kaplama yapılır. Bu amaçla özel boyalar, poliüretan maddeler ve metal levhalar kullanılır.

Bugün için en başarılı yalıtım, muhafaza odalarının her tarafına poliüretan püskürtülmesi ile veya poliüretanlı panellerin kullanılmasıyla sağlanmaktadır. Tavan ve tabanın da aynı şekilde kaplanıp boyanması gereklidir. Kapılar ve her türlü giriş-çıkış aralıkları özel önem verilerek yalıtılır. Böylece dış atmosferin depo içi hava bileşimine yapacağı etkinin yok edilmesi sağlanır. Yalıtım amacıyla kullanılan materyalin de kimyasal bakımdan nötr, ısısal ve mekanik etkilere

dirençli, kokusuz ve paslanmaz olması gereklidir. Kontrollü atmosferli depolarda kapı üzerinde cam lumbuz bulunur.

Cam lumbuz depoya girmeksizin yapılan bazı kontrollere olanak verir. Gerektiğinde açılır-kapanır olan bir pencere şeklindedir [28].

5.4. Kontrollü Atmosferli Depolarda Depolama Faktörleri

5.4.1. Sıcaklık

Kontrollü atmosferde soğukta muhafazada da olduğu gibi düşük sıcaklık zorunludur. Ancak düşük sıcaklığın derecesi soğukta muhafazaya göre biraz yüksek tutulabilmektedir. Nitekim Cox Orange elmalarında 0°C'de soğukta muhafaza sırasında ortaya çıkan et kararması bu elma çeşidinin +4 °C de ve kontrollü atmosferde muhafaza edilmesi ile ortadan kaldırılabilmiştir [15]. Bu nedenle kontrollü atmosferde muhafaza düşük sıcaklığa duyarlı meyve ve sebzelerin depolanmasına son derece uygun bir muhafaza yöntemidir.

5.4.2. Oransal Nem

Kontrollü atmosferli depolarda yüksek CO₂ ve yavaş yavaş olgunlaşma nedeniyle mantarsal bozulmaların oranı azaldığı için depo ortamındaki oransal nem soğukta muhafazaya göre biraz daha yüksek tutulabilir.

Kontrollü atmosferde depolamada soğukta muhafazaya göre depolama süresi uzadığı için depolanan üründen meydana gelen su kaybı hızını azaltmak gereklidir. Bu nedenle kontrollü atmosferli depoda oransal nem %92-97 arasında olmalıdır.

5.4.3. Havalandırma ve Hava Hareketi

Kontrollü atmosferli depolarda genel anlamda bir havalandırma yoktur. Ancak depo atmosferindeki hava bileşimini veya basıncını düzenlemek için depo ortamına hava verilir. Bunun miktarı ise oldukça sınırlıdır. Kontrollü atmosferli

depolarında etilen ve aromatik madde salgısı azaldığı için ürüne zararlı etki yapmazlar. Gerektiğinde etilen ve aromatik maddeleri absorbe etmek için aktif kömür ve potasyum permanganat emdirilmiş maddeler kullanılır.

Son yıllarda ise bu amaçla hem daha randımanlı olmaları hem de daha ekonomik olmaları nedeniyle etilen konvertörleri kullanılmaktadır. Oransal nemin yüksek olması nedeni ile hava hareketinin su kaybını arttırıcı etkisini azaltmak ve CO₂ birikmesini önlemek için bu depolarında hava hareketi daha yüksek tutulur. Bu amaçla depo içerisinde saatte depo hacminin 25 katı bir hava hareketinin olması gerekir [28].

5.5. Hava Bileşimi ve Denetimi

Kontrollü atmosferli depolar kullanılan hava bileşimine göre ikiye ayrılırlar.

5.5.1. Tek Yönlü Kontrollü Atmosferli Depolar

Tek yönlü kontrollü atmosferli depolarında ortamdaki O₂ ve CO₂ konsantrasyonları toplamı %21'dir. Depo içerisindeki ürünlerin solunumu sonucu O₂ konsantrasyonunda zamanla azalma, CO₂ konsantrasyonunda ise artış meydana gelir. Bu tip depolarında ürünler depoya konunca havalandırma delikleri ve kapı tamamen kapatılır. Depo atmosferinde başlangıçta O₂ ve CO₂ konsantrasyonları toplamı %21'dir.

Kontrollü atmosferli oda odanın yada hücrenin dış ortamla bağlantısının kesilmesiyle birlikte solunum sonucu depoda CO₂ konsantrasyonu yükselir. Buna karşılık O₂ konsantrasyonu zamanla azalır.

Örnek olarak depo atmosferinde %5 CO₂ isteniyorsa CO₂ konsantrasyonu %5.5'e çıkınca havalandırma çalıştırılır ve CO₂ konsantrasyonu %5'e düşürülür. O₂ konsantrasyonu %16 isteniyorsa bu oran depo atmosferinde %15.5-16.5 arasında değişir.

Sonuçta tek yönlü kontrollü atmosferli depolarında O₂ ve CO₂ konsantrasyonu toplamı %21'dir. N₂ konsantrasyonu ise %79'dur [28].

5.5.2. İki Yönlü Kontrollü Atmosferli Depolar

İki yönlü atmosferli depolarda CO₂ ve O₂ konsantrasyonları oranı değişik ürünlere göre farklılık gösterir. Bu tip depolarda hem CO₂ hem de O₂ konsantrasyonu kontrol altında tutulur. İki yönlü kontrollü atmosferli depolarda öncelikle O₂'nin istenilen konsantrasyona kadar düşürülmesi sağlanır. O₂ konsantrasyonunun düşürülmesinde N₂ gazından yararlanılır. Bu amaçla çoğunlukla %99.9 saflıkla N₂ elde edebilen Azot jeneratörleri kullanılır. Depo atmosferinde O₂ konsantrasyonu istenilen düzeye düşürüldükten sonra CO₂ konsantrasyonu istenilen düzeye kadar yükseltilir. Bu amaçla %100 saflıkla CO₂ gazı kullanılır. Ancak depo içerisindeki ürünlerin solunumu sonucu CO₂ konsantrasyonu zamanla yükselir. Bu nedenle depo atmosferinde yükselen CO₂'nin belirli aralıklarla yıkanması zorunludur [28].

Örnek olarak depo atmosferinde %5 CO₂ ve %3 O₂ konsantrasyonu isteniyorsa CO₂ konsantrasyonu %5.5'e yükselince depo atmosferindeki hava CO₂ yıkama kulelerinde yıkanarak CO₂ istenilen düzeye kadar düşürülür. CO₂ yıkama kulelerinde CO₂, aktif kömür ya da potasyum hidroksit (KOH) ile istenilen konsantrasyona kadar indirilir. İki yönlü kontrollü atmosferli depolarda N₂ konsantrasyonu tek yönlü kontrollü atmosferli depoların aksine %79' un üzerindedir.

5.6. Kontrollü Atmosferde Muhafaza Tipleri

5.6.1. Kısa Süreli Yüksek CO₂'de Muhafaza

Bu tip kontrollü atmosferde muhafaza şekli ilk olarak “Golden Delicious” elmalarının meyve eti sertliğini uzun süre korumak amacıyla geliştirilmiştir.

Ancak daha sonraki yıllarda başta armut olmak üzere diğer bir çok meyve ve sebze ile yapılan denemelerden de başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle bu tip muhafaza şekli bugün elma dışındaki çok sayıda meyve ve sebzenin kontrollü atmosferde muhafazasında başarıyla kullanılmaktadır [28].

Bu muhafaza şeklinde ürünlere kontrollü atmosferde muhafazadan yaklaşık 4-7 gün önce %10-20 konsantrasyonunda yüksek CO₂ uygulaması yapılır. Ürünler daha sonra istenilen O₂ ve CO₂ konsantrasyonlarında muhafazaya alınırlar.

5.6.2. Gaz Konsantrasyonlarının Çok Hızlı Ayarlandığı KA'de Muhafaza

Bu tip kontrollü atmosferde muhafaza şeklinde CO₂ ve O₂ konsantrasyonları çok kısa bir sürede ayarlanır ve ürünler muhafazaya alınırlar.

Bu muhafaza şeklinde ürünler ne kadar kısa süre içerisinde istenilen konsantrasyonlarda muhafazaya alınırsa muhafazanın başarısı da o ölçüde artar. Genel olarak bu tip muhafaza şeklinde ürünler en fazla üç gün içerisinde kontrollü atmosferli odalara ya da hürelere yerleştirilmeli ve gaz konsantrasyonları ayarlanmalıdır.

5.6.3. Çok Düşük (Ultra Low) Oksijen Konsantrasyonunda Muhafaza

Bu tip kontrollü atmosferde muhafaza şekli özellikle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Çok düşük oksijen konsantrasyonunda yapılan muhafazada meyve eti sertliği uzun süre korunduğu gibi elma ve armutlarda depolama sırasında ortaya çıkan yüzeysel kabuk yanıklığı (superficial scald) oluşumu da önlenmektedir.

Normal kontrollü atmosferde muhafazada oksijen konsantrasyonu ürünlere göre değişmekle birlikte genellikle %2 yada daha yüksektir. Ancak yapılan çalışmalarda oksijen konsantrasyonunun %1 ila %1.5 arasında tutulması ve hatta %1'in altına düşürülmesi birçok üründe meyve kalitesinin korunması ve muhafaza süresinin uzaması bakımından daha başarılı sonuç vermiştir.

Ancak bu tip muhafazada oksijen konsantrasyonunun aşırı derecede düşürülmesi anaerobik solunuma neden olabilmektedir. Bu nedenle bu muhafaza şeklinin düşük oksijen konsantrasyonuna duyarlı ürünlerde kullanılmaması gerekir [28].

5.6.4. Düşük Etilen Konsantrasyonunda Muhafaza

Solunum yapan ürünlerde depo ortamından etilenin uzaklaştırılması muhafaza üzerine olumlu etki yapmaktadır. Düşük etilen konsantrasyonunda yapılan kontrollü atmosferde muhafazada olgunlaşma yavaşladığı için başta elma olmak üzere diğer meyve ve sebzelerde meyve eti sertliği daha uzun bir süre korunabilmektedir.

Kabuk yanıklığına hassas olan "Granny Smith" olmak üzere "Empire" ve 'Bramley's Scedling' elma çeşitlerinin muhafaza süreleri soğukta muhafazaya göre önemli ölçüde uzatabildiği bildirilmektedir.

5.6.5. Düşük Atmosfer Basıncında Muhafaza

Bu muhafaza şeklinde meyve ve sebzeler normal atmosfer basıncından daha düşük basınç altında muhafaza edilirler. Muhafaza ortamındaki basınç 20 mm Hg'ya kadar düşürüldüğünde ortamdaki O₂ konsantrasyonu da otomatik olarak %0.55'e düşmüş olur. Bunun yanında meyve ve sebzelerde içsel etilen üretiminde azalma meydana gelir. Bu tip muhafaza düşük O₂ ve düşük etilen konsantrasyonunda muhafazanın kombine edilmiş bir şeklidir. Bu nedenle düşük atmosfer basıncında muhafazada her iki muhafaza şeklinin avantajlarını da görmek mümkündür. Düşük atmosfer basıncında muhafazada olgunlaşma engellendiği için meyve ve sebzeler normal atmosfer koşullarında muhafaza edilen ürünlere göre daha uzun süre ile muhafaza edilebilirler [28].

5.7. Kontrollü Atmosferli Depolarda Gaz Konsantrasyonların Ayar ve Kontrolü

Kontrollü atmosferli depolarda sıcaklık ve oransal nemin ayar ve kontrolü makine ile soğutulan depolardaki gibidir. Bu depolarda CO₂ ve O₂ gazı ölçümleri ise gelişmiş dijital aletlerle ölçülebilmektedir. Bir ana membran pompa yardımıyla kontrollü atmosferli depolardan ya da ünitelerden plastik bir hat ile getirilen gaz örneği CO₂ ve O₂ gazı analiz cihazlarından geçirilerek ölçümler yapılmaktadır.

Yapılan ölçüm sonuçlarına göre muhafaza ortamındaki istenilen konsantrasyonlar depo içerisinde O₂ gazı verilerek ya da CO₂ gazını yıkayarak elde edilmektedir. Sonuç olarak, kontrollü atmosferde muhafaza edilen meyve ve sebzeler yeme kalitelerini daha iyi koruyabildikleri gibi bu ürünler normal soğuk hava depolarında muhafaza edilen meyve ve sebzelere göre daha uzun süre ile depolanabilirler. Bu nedenle meyve-sebze muhafazası konusunda gelişmiş olan ülkelerde yaygın olarak kullanılan bu muhafaza sisteminin ülkemizde de başta elma olmak üzere değişik meyve ve sebzelerin muhafazasında kullanılması hem tüketiciye kaliteli ürün sunulması hem de üreticinin ürününü daha yüksek fiyatlarla pazarlaması açısından büyük önem arz etmektedir. Meyve-sebze üretimi bakımından oldukça önemli bir potansiyele sahip olan ülkemizde oldukça yetersiz düzeylerde olan kontrollü atmosferli depo kapasitesinin ve bu konuda çalışan bilgili eleman sayısının arttırılması ile yurtdışına daha fazla miktarlarda ürün pazarlaması sağlanabilecektir [28].

6. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared (titreşim) spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homo-nükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller infrared ışınlarını absorplarlar ve infrared spektrumu verirler.

İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000 – 300000 nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500 – 25000 nm arasında olan ışıklardan yararlanır. Bu aralığa yakın infrared ve infrared bölgesi denir.

İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boyları ile değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı cm^{-1} 'dir. Buna göre yukarıdaki dalga boyu aralıkları $4000 cm^{-1}$ ve $400 cm^{-1}$ 'dir.

Dalga sayıları $400 cm^{-1}$ 'den daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin rotasyon enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilirler.

İnfrared spektroskopisi, daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır.

Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviyole spektrumuna göre daha karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde bir çok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim, infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca, ışın absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momentini büyür.

Buna karşılık N_2 , O_2 , Cl_2 gibi moleküllerde dipol momentini değişmesi olmadığından, bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar [29].

Etilen adsorpsiyonuna ilişkin yapılan bu çalışmada, kullanılan numunelerin IR spektrumları Perkin Emler FTIR 2000 spektrometresi ile elde edilmiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmalarda, Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından sağlanan Manisa (Gördes), Balıkesir (Bigadiç) ve Sivas yörelerine ait çeşitli formlarda doğal zeolitler kullanılmıştır.

Deneyleerin ilk aşamasında parçacık halindeki numunelerin ısıtılmalı yığın yöntemi ile iyon değiştirilmiş formları hazırlanmıştır.

İkinci aşamada, Gördes yöresine ait doğal zeolitinin altı ayrı formunun etilen adsorpsiyonları oda sıcaklığında 8 gün boyunca ve buz dolabı ortamında 20 gün boyunca etilen ölçer yardımıyla kaydedilerek etilen değişimi-zaman grafiği çizilmiştir.

Üçüncü aşamada, zeolit-elma ve $KMnO_4$ -elma olmak üzere hazırlanan iki ayrı kapalı ortamdaki etilen adsorpsiyonu etilen ölçer yardımıyla 18 gün boyunca tespit edilmiş ve etilen konsantrasyonu-zaman değişimi grafiği çizilmiştir.

Dördüncü aşamada 10 gr'luk Sivas, Balıkesir (Bigadiç) ve Manisa (Gördes) yörelerine ait doğal zeolitlerin hazırlanan iyonik formlarının etilen adsorpsiyonlarının oda sıcaklığında gravimetrik olarak alınan ölçümleri 7.5 saat boyunca kaydedilerek, kütle değişimi- zaman grafikleri çizilmiştir.

Beşinci aşamada Sivas, Manisa (Gördes) ve Balıkesir (Bigadiç) yöresine ait doğal zeolitlerin ve aktif karbonun etilen adsorpsiyonları oda sıcaklığında gravimetrik olarak ölçülmüş ve kütle değişim-zaman grafikleri çizilmiştir.

Altıncı aşamada, söz konusu üç yöreye ait doğal zeolitlerin buzdolabı ortamındaki etilen adsorpsiyonları etilen ölçer kullanılarak tespit edilmiş ve zamana bağlı etilen miktarı değişim grafikleri çizilmiştir.

Yedinci aşamada, etilen adsorbe ettirilen modifiye zeolitlerin IR spektrumları çektilmiştir. Sekizinci aşamada ise etilen adsorbe ettirilen zeolitlere grafikleri ve IR spektrumları yorumlanmıştır.

7.1. Doğal Zeolitlerin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Manisa Gördes, Balıkesir Bigadiç ve Sivas yöresine ait doğal zeolitlerin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için 0.5 M, 1 M'luk Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{+2} ,

Mn⁺², Mg⁺² çözeltileri ve 2 M'lık Na⁺, K⁺, Ca⁺² çözeltileri hazırlanmıştır. İyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması ısıtmalı yığın yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Isıtmalı yığın yönteminde NaCl, LiCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ ve MnCl₂ tuzlarının 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 0.5 M, 1 M ve 2 M'lık çözeltilerinin içine toz haline getirilen zeolitlerden 10'ar gram atılarak ısıtıcı manyetik karıştırıcıda 100 °C'de 16 saat kaynatılmıştır. Daha sonra çözelti süzülerek elde edilen numuneler, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile beş defa yıkandıktan sonra süzülerek etüvde 110 °C sıcaklıkta 16 saat boyunca kurutulmuştur.

7.2. Doğal Zeolitlerin ve Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Etilen Adsorpsiyonu

Isıtmalı yığın yönteminde, NaCl, LiCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ ve MnCl₂ tuzlarının 0.5 M, 1 M, 2 M'lık çözeltileri ile iyonları değiştirilmiş 21 numune ve üç tane doğal zeolit numune olmak üzere toplam 24 numunenin hazırlanan iki ayrı deney düzeneği ile gravimetrik olarak ve ICA56 markalı etilen ölçer kullanılarak etilen adsorpsiyonuna ait ölçümler alınmıştır.

Doğal ve modifiye doğal zeolitlere ilişkin gravimetrik ölçümler aşağıdaki çizelgede verildiği gibidir ve Çizelge 7.1.'deki verilere ait grafik ekler bölümünde verilmiştir.

Çizelge 7. 1. Modifiye Gördes zeolitlerinde etilen adsorpsiyonuna ilişkin gram cinsinden kütle değişim miktarları (ortalama nem % 10-15, ortalama sıcaklık 20-25°C)

Numune Adı	Kütle Değişimi (gr)
Na-Z(Gördes)	0.2330
Li-Z(Gördes)	0.2163
K-Z(Gördes)	0.2102
Ca-Z(Gördes)	0.2059
Mg-Z(Gördes)	0.1412
Mn-Z(Gördes)	0.1373

Çizelge 7.2.'deki verilere ait grafik ekler bölümünde verilmiştir.

Çizelge 7.2. Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonuna ilişkin gravimetrik ölçümler (ortalama nem % 10-15, ortalama sıcaklık 20-25°C)

Numune Adı	Kütle Değişimi (gr)
Sivas	0.3540
Gördes	0.3890
Bigadiç	0.2845
Aktif Karbon	0.1900
Ca-Z(Sivas)	0.2732
Ca-Z(Gördes)	0.2302
Ca-Z(Bigadiç)	0.2793
Na-,Z(Sivas)	0.2950
Na-Z(Gördes)	0.2867
Na-Z(Bigadiç)	0.3716
K-Z(Sivas)	0.3387
K-Z(Gördes)	0.2734
K-Z(Bigadiç)	0.3402

Şekil 7.1.' de görülen zeolit-elma ve $KMnO_4$ -elma olmak üzere iki ayrı kapalı ortamda etilen adsorpsiyonuna ilişkin elde edilen etilen miktarları çizelge 7.3.'de verilmiş olup verilere ilişkin grafik ekler bölümündedir.



Şekil 7.1. Zeolit-elma ve $KMnO_4$ -elma ortamındaki etilen adsorpsiyonuna ilişkin deney düzeneği

Çizelge 7.3. Zeolit-elma ve KMnO_4 -elma ortamındaki oda sıcaklığındaki etilen konsantrasyonundaki değişim miktarı

Zaman	Etilen (ppm)	Etilen (ppm)
Gün	Zeolit-Elma	KMnO_4 -Elma
1	38.3	4.3
2	50.8	4.7
3	61.8	5.0
4	47.2	1.4
5	39.7	1.4
6	33.8	1.4
7	28.8	1.4
8	27.3	1.4
9	26.4	1.4
10	24.9	1.4
11	24.3	1.1
12	20.5	1.1
13	18.9	1.1
14	18.5	1.1
15	18.0	1.1
16	18.8	1.1
17	20.3	1.1
18	21.5	1.1

Sivas, Bigadiç ve Gördes yöresine ait doğal zeolitlerin buzdolabı ortamındaki etilen adsorpsiyonları Şekil 7.2.'de gösterildiği gibi etilen ölçer kullanılarak saptanmıştır, elde edilen sonuçlar çizelge 7.4.'de verilmiştir.



Şekil 7.2. Sivas, Bigadiç ve Gördes yöresine ait doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonuna ait deney düzeneği

Çizelge 7.4. Sivas, Bigadiç ve Gördes yöresine ait doğal zeolitlerde buzdolabı ortamındaki etilen konsantrasyonu değişim miktarları

Zaman (gün)	Sivas	Bigadiç	Gördes
1	31.0 ppm	41.5 ppm	27.2 ppm
2	21.1 ppm	31.9 ppm	16.3 ppm
3	16.7 ppm	21.4 ppm	10.4 ppm
4	14.0 ppm	16.0 ppm	7.0 ppm
5	12.0 ppm	12.2 ppm	4.8 ppm
6	10.3 ppm	8.5 ppm	3.3 ppm
7	8.6 ppm	6.1 ppm	2.3 ppm
8	6.7 ppm	4.4 ppm	1.6 ppm
9	5.8 ppm	3.3 ppm	1.3 ppm
10	5.0 ppm	2.3 ppm	0.8 ppm
11	4.2 ppm	1.6 ppm	0.8 ppm
12	3.7 ppm	1.2 ppm	0.5 ppm
13	2.8 ppm	0.9 ppm	0.5 ppm
14	1.5 ppm	0.4 ppm	0.5 ppm

Çizelge 7.4.'deki verilen etilen konsantrasyonlarına ait grafik ekler bölümünde verilmiştir.

Doğal ve modifiye doğal zeolitlere ait zamana bağlı olarak yapılan kütle değişimi değerlerinin saptanması işlemlerinde aşağıdaki Şekil 7.3'de verilen deney düzeneğinden yararlanılmıştır.



Şekil 7.3. Etilen adsorpsiyonuna ilişkin gravimetrik ölçümlerin yapıldığı deney düzeneği

DeneySEL çalışmaların tamamında etilen konsantrasyonlarına ait ölçümler ICA56 marka, ölçüm aralığı 0-99.9 ppm ve çözünürlüğü 0.2 ppm olan etilen ölçer kullanılarak yapılmıştır..

8. SONUÇ ve YORUM

En basit alken olan etilen Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilen en önemli endüstri kimyasallarından biridir. Ülkenin kimya endüstrisi, her yıl 13.5 milyon tondan fazla etilen üretir. Etilen birçok endüstriyel bileşiğin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu bileşiklerden bazıları etanol, etilen oksit, etanal ve polietilen polimeridir. 1943 yılından beri ticari olarak etilen kullanılarak üretilen polietilen, esnek şişelerin, filmlerin, levhaların üretiminde ve elektrik tellerinin yalıtımında da kullanılmaktadır.

Etilen doğada bir bitki hormonu olarak da bulunur. Domates ve muz gibi meyveler tarafından doğal olarak üretilir ve bu meyvelerin olgunlaştırılmasını sağlar. Yeşil meyvelerin taşınması sırasında daha az zarar görmeleri nedeniyle, yeşil olarak toplanan domates ve muzların olgunlaşmasını sağlamak için etilen, günümüzde ticari meyve endüstrisinde geniş çapta kullanılmaktadır.

Manisa (Gördes) , Balıkesir (Bigadiç) ve Sivas yörelerine ait doğal ve modifiye doğal zeolitler üzerine yapılan etilen (C_2H_4) adsorpsiyonu çalışmalarında şu sonuçlara varılmıştır :

Söz konusu üç zeolitin etilen (C_2H_4) gazına karşı davranışının nasıl olduğunu görebilmek için öncelikle doğal formlarının daha sonra ise hazırlanan iyonik formlarına ilişkin gravimetrik ölçümler alınmıştır.

Doğal formlar içerisinde elde edilen kütle değişimleri büyükten küçüğe sırasıyla Gördes > Sivas > Bigadiç şeklinde gerçekleşmiştir.

Balıkesir (Bigadiç) yöresine ait doğal zeolitin hazırlanan K^+ , Na^+ ve Ca^{+2} modifiye formları etilen gazını Manisa (Gördes) ve Sivas zeolitinin K^+ , Na^+ ve Ca^{+2} modifiye formlarına ve aktif karbona göre daha iyi adsorpladığı görülmüştür.

Deneysel aşamada kullanılan doğal ve modifiye doğal zeolitlerin etilen (C_2H_4) molekülleri ve su (H_2O) moleküllerini birlikte adsorpladığı IR spektrumlarındaki piklerden anlaşılmıştır. Etilen (C_2H_4) adsorbe ettirilen numunelerinin IR spektrumlarında, yapıda görülen H_2O moleküllerinin pikleri 3500 cm^{-1} civarında görülmektedir. Spektrumda $2800-2900$ civarında piklerin alifatik C – H gerilmeler, 1632 cm^{-1} civarında ise C = C çift bağına ait pikler olduğu görülmüştür. $1100 - 1200\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise OH⁻ eğilme

bantlarıdır. Böylece numunelerin etileni adsorplayıp adsorplamadığı spektrumda görülmektedir. Adsorpsiyonun ne kadar olduğu ise gravimetrik olarak alınan ölçümlerden ve etilen ölçer kullanılarak elde edilen sonuçlardan belirlenmiştir.

İyon değiştirilmiş formlar içinden Bigadiç zeolitinin diğer iki doğal zeolite kıyasla daha fazla miktarda etileni adsorpladığı deneysel olarak saptanmıştır.

Yapılan çalışmanın amacı, meyve ve sebzelerin depolanması ve taşınmasında oluşan etilenin doğal ve modifiye doğal zeolitlerde adsorpsiyonudur. Uygulamada depolardaki etilenin uzaklaştırılmasında $KMnO_4$ kullanılmaktadır. Fakat bu madde yanıcı ve sağlığa zararlıdır. Ayrıca $KMnO_4$ bazı maddelerle (gliserin, etilen glikol v.b.) temas ettiğinde ortamda tehlikeli durumlar meydana getirir. Bu nedenle $KMnO_4$ yerine geçebilecek etkin, ucuz çevre sağlığı açısından sorun yaratmayan ve tekrar kullanılabilir nitelikte bir etilen adsorplayıcıya ihtiyaç duyulmaktadır. Doğal zeolit bu ihtiyacı karşılayacak özelliكتedir.

Türkiye’de 2001 verilerine göre yaş sebze ve meyve üretimi sırasıyla 21.8 ve 10.7 milyon tondur. Sebze ve meyvenin depolanması ve taşınmasında etilen oluşumu sonucu oluşan kayıplar büyük miktarları bulmaktadır. Sonuç olarak meyve ve sebzelerin depolanması ve taşınmasında oluşan etilenin doğal ve modifiye doğal zeolitlerde adsorpsiyonu ile hem yaş sebze ve meyvelerin hasattan sonra bozulma ve yumuşama süreleri uzatılmış olacak hem de doğal zeolitlere yeni bir uygulama alanı kazandırılmış olacaktır. Bu çalışmanın, ülke ekonomisine sağlayacağı yarar açıktır.

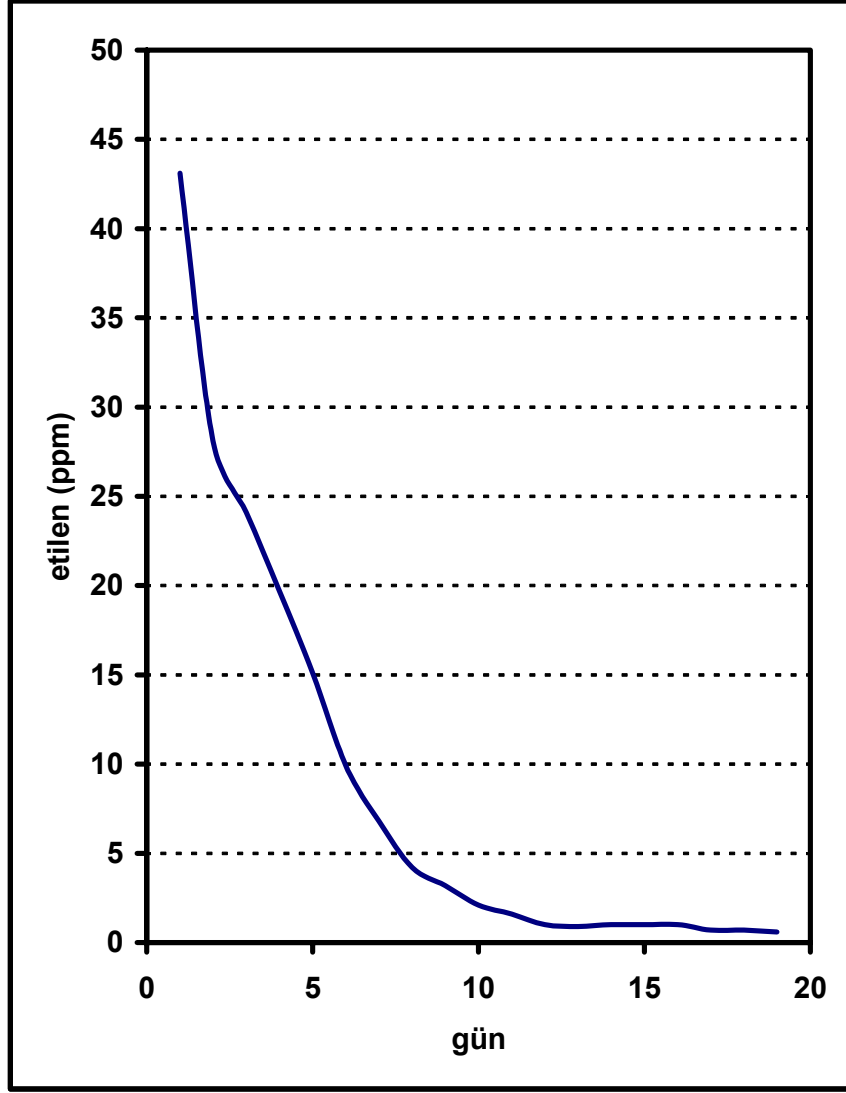
KAYNAKLAR

- [1] MUMPTON, F.A., *Uses of Natural Zeolites in Agriculture and Industry*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **96**, 3463-3470, (1999).
- [2] SUSLOW, T.V., *Performance of Zeolites Based Product in Ethylene Removal*, Perishobles Handling Quarterly Issue, **92**, 32-33, (1997).
- [3] BERLIER, K., OLIVIERND, M.G., ve JADOT, R., *Adsorption of methane, ethane and ethylene on zeolite*, Journal of Chemical and Engineering Data., **40**, 1206-1208, (1995).
- [4] DEFU, L., ve JINQU, W., *The Adsorption Seperation of Ethylene Oxygen and Carbon Dioxide Gases on Molecular Sieves*, Adsorption Science and Technology, **20**, 1, 83-90, (2002).
- [5] GÖKHAN, E., *Sepiyolitin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir. Türkiye (2003).
- [6] DAVIDSON, J.H. ve McMURRY, P.H., *Adsorpsiyon Ders Notları*, ME 5115 (2000).
- [7] SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Ana bilim Dalı, Ankara, 633-653, (1993).
- [8] ALBAYRAK. F., *Yöresel Killerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1993).
- [9] YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, **58**, (1997).
- [10] LINSTROMBERG , Walter W., *Modern Organik Kimya*, 42-4 (1983).
- [11] Ergen Nedime, *Eczacılar İçin Organik Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları , İstanbul, **98**, (1990).
- [12] SOLOMONS, T. W. Graham, *Organik Kimya*, Literatür Yayınları, İstanbul, **5**, (2002).
- [13] İZCİ, E., *Doğal Zeolitlerin Deterjan Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi*, Y. Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, **59**, (1995).

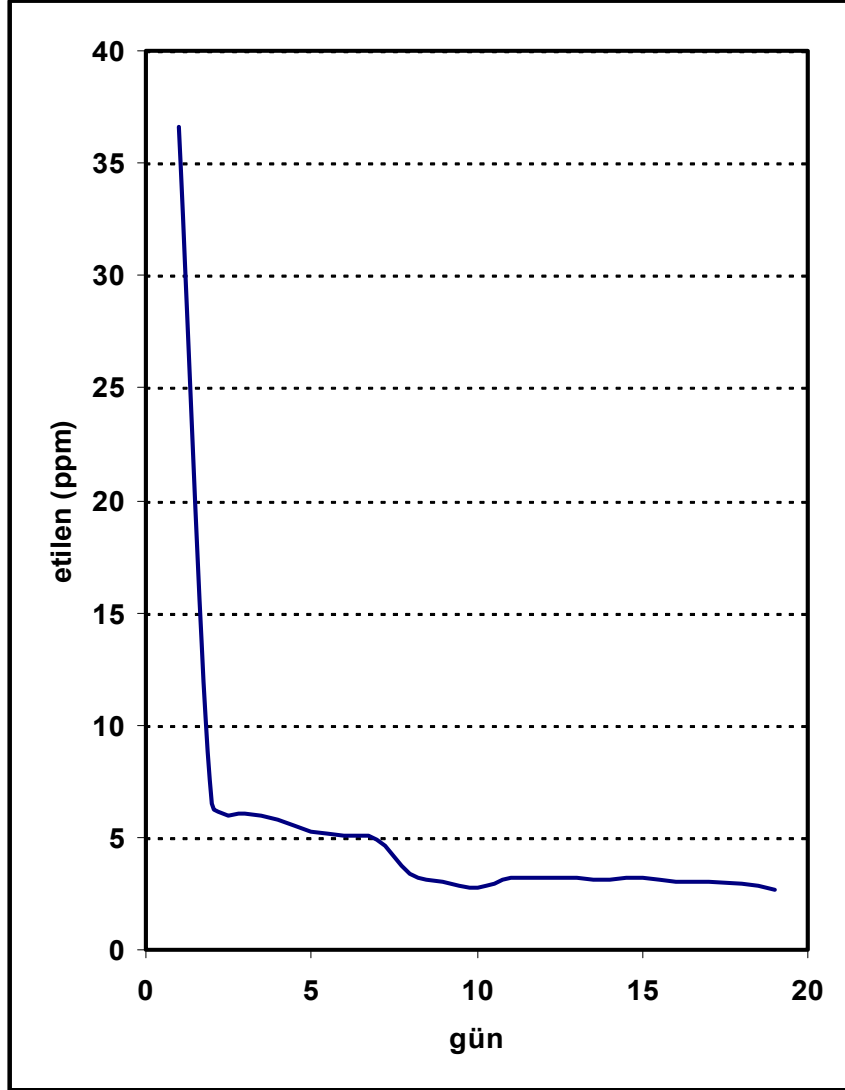
- [14] YÖRÜKOĞULLARI, E., *Zeolit Moleküler Elekler*, Doktora Ders Notları, (1993).
- [15] ORHUN Ö., *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, **53**, (1997).
- [16] ÜNALDI, T., *Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitinin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1995).
- [17] ÜLKÜ, S., ve TURGUT, F., *Zeolitler ve Uygulama Alanları*, 5. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir, 387-400, 16-20 Eylül (1991).
- [18] DYER, A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Willwy, **80**, (1988).
- [19] GOTTARDI, G., ve GALLI, E., *Natural Zeolites*, Springer Verlag, Berlin, (1985).
- [20] TSITSISHVILI, G.V., *Natural Zeolites*, 4-17 Ellis Horwood, 1
- [21] MUNSON, R.A. ve J. R. CLIFTON, R.A., *Natural Gas Storage With Zeolites*, U.S. Bur. Mines Tech. Prog. Rept. **38**, (1971).
- [22] SİRKECİOĞLU, A., ve ERDEM-ŞENATALAR, A., *Bigadiç Klinoptilolit Rezervi İçin Örneklerin Zeolit İçeriklerini Belirlemekte Kullanılabilecek Pratik Bir Yöntem*, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, O.D.T.Ü., Ankara, 13-16 Eylül, (1994).
- [23] YÖRÜKOĞULLARI, E., TAŞAL, E., ve ORHUN, Ö., *Hemodializ Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerde ve Regenerasyonu*, 5. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir, 400-407, 16-20 Eylül (1991).
- [24] MUNSON, R.A., *Properties of Natural Zeolites*, Bur Mines TPR38, August, **11**, (1973).
- [25] HAYHURST, D.T., ve LEE, C., *High Pressure Adsorption of Gases in Zeolites*, *Journal of Colloid and Interface Sciences*, **122, 2**, April (1988).
- [26] DİKMEN, S., *Doğal Gazın Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, **55.**, (1998).

- [27] SAKIZCI, M., *Zeolit ve Silikalit Üzerinde Eksoz Gazları İle Hidrokarbonların Adsorpsiyonu (Katalitik Konvektörler)*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, **85.**, (1997).
- [28] ERKAN, M., *Taze Meyve ve Sebzelerin Kontrollü Atmosferde Muhafazası*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, **8-3**, 72,79, (2004).
- [29] GÜNDÜZ, T., *Instrumental Analiz*, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, **122-123**, (1999).

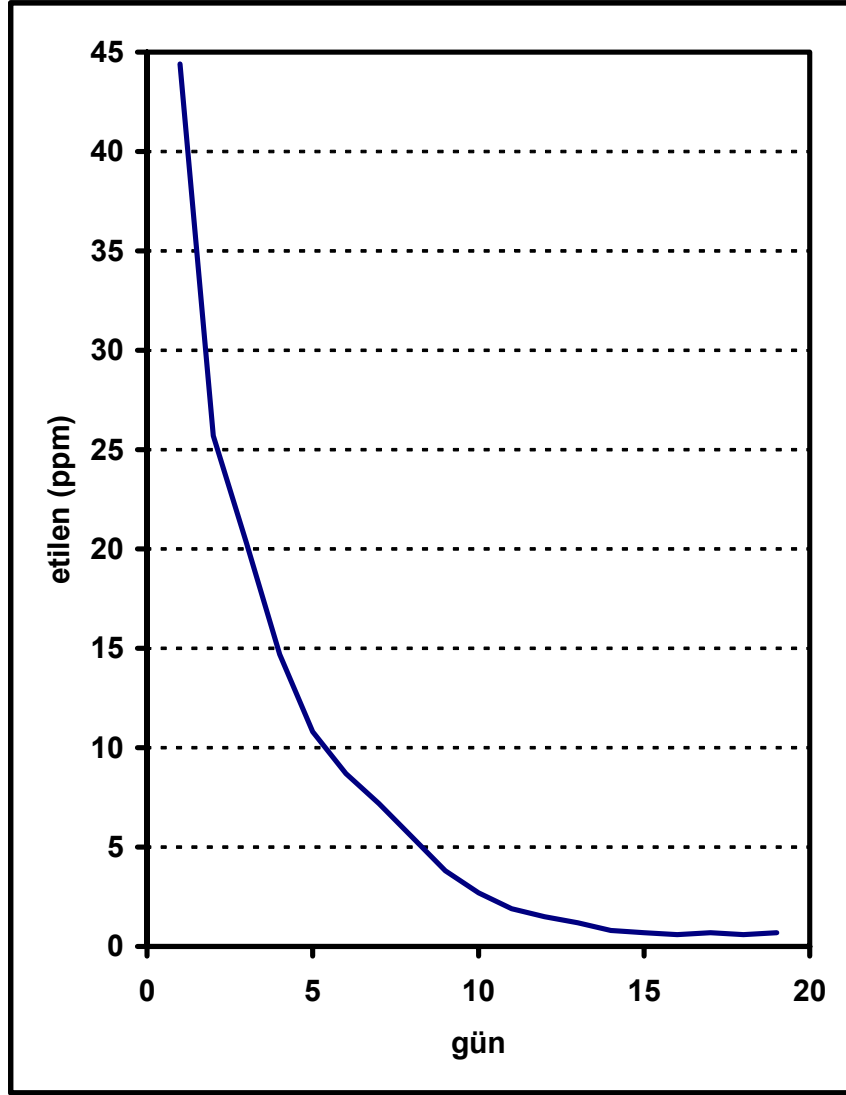
EKLER



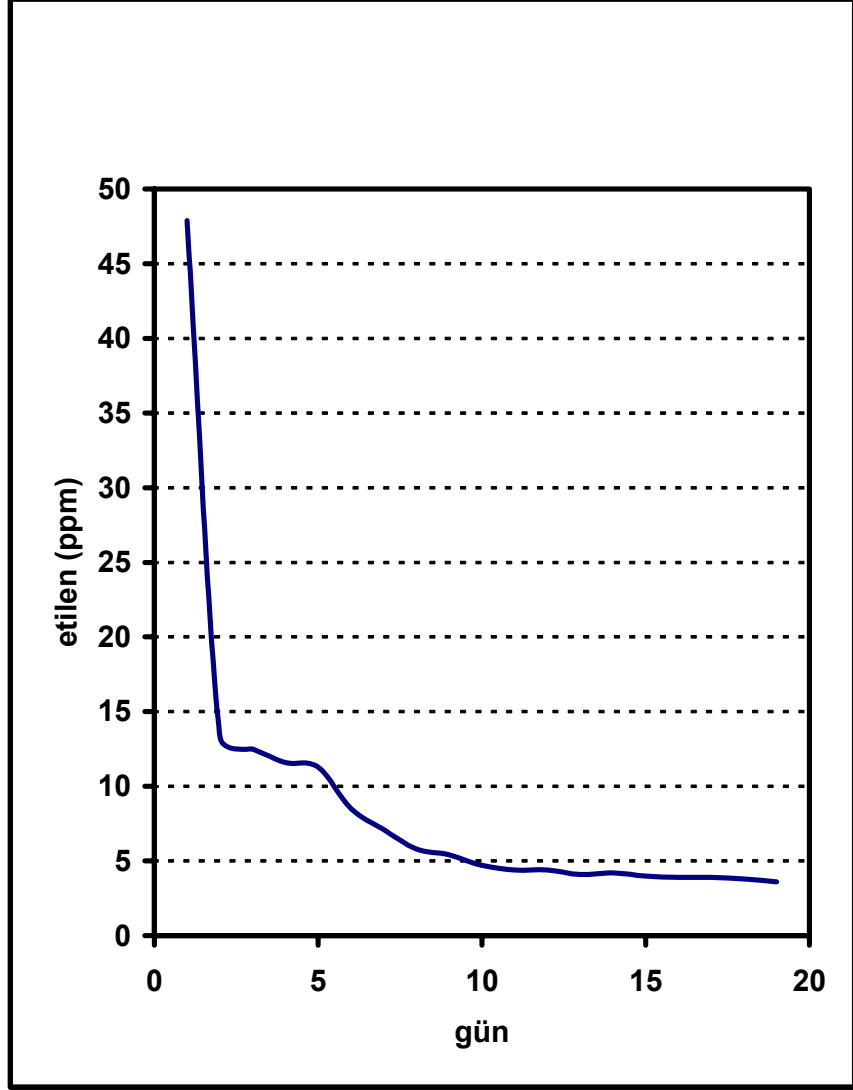
Şekil E. 1 Ca⁺²-Z (Gördes)'de Buzdolabı Ortamındaki Etilen Adsorpsiyonunun Zamana Göre Değişimi



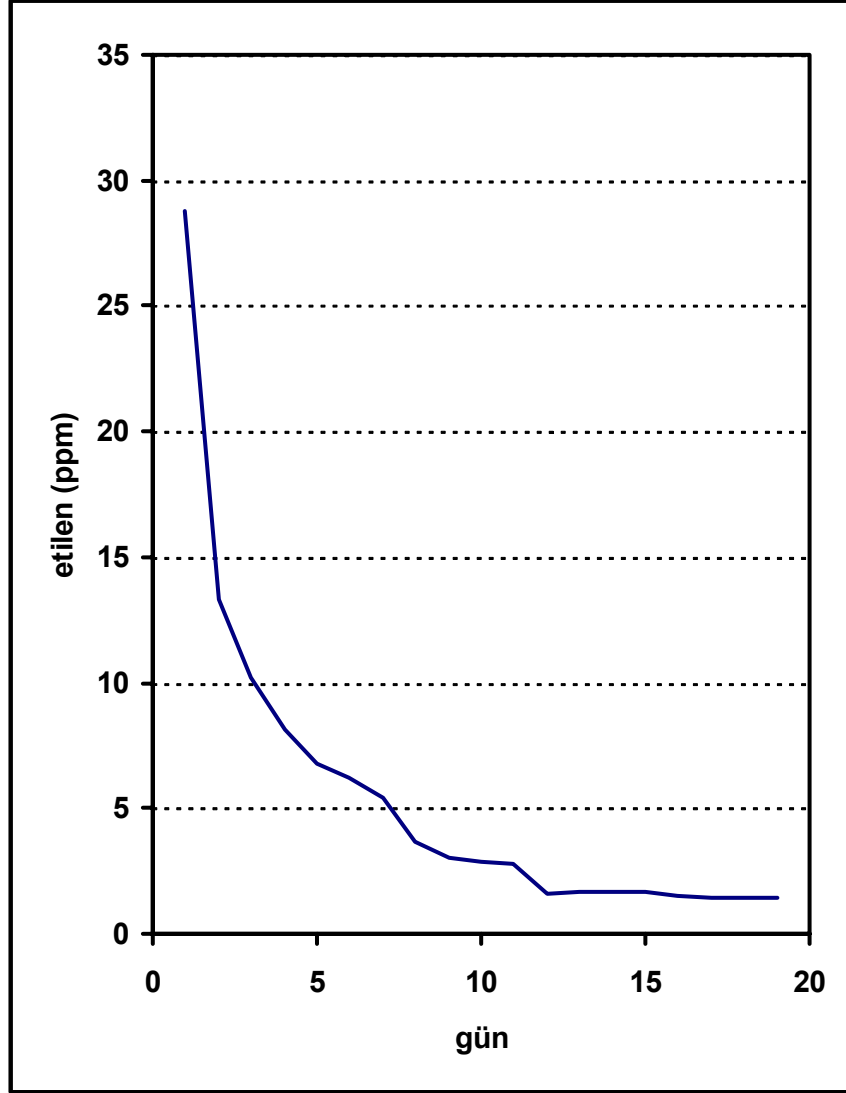
Şekil E. 2 K⁺ -Z (Gördes)'de Buzdolabı Ortamındaki Etilen Adsorpsiyonunun Zamana Göre Değişimi



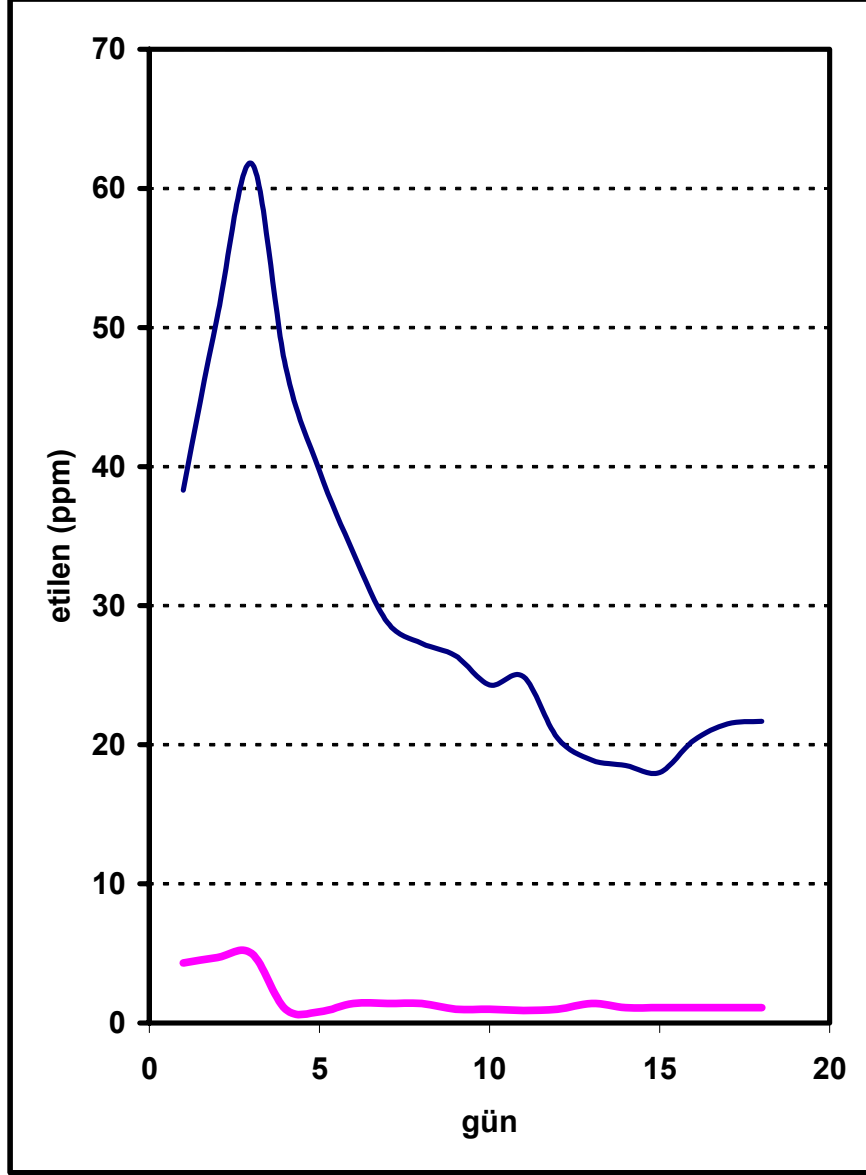
Şekil E. 3 Mg⁺²-Z (Gördes)'de Buzdolabı Ortamındaki Etilen Adsorpsiyonunun Zamana Göre Değişimi



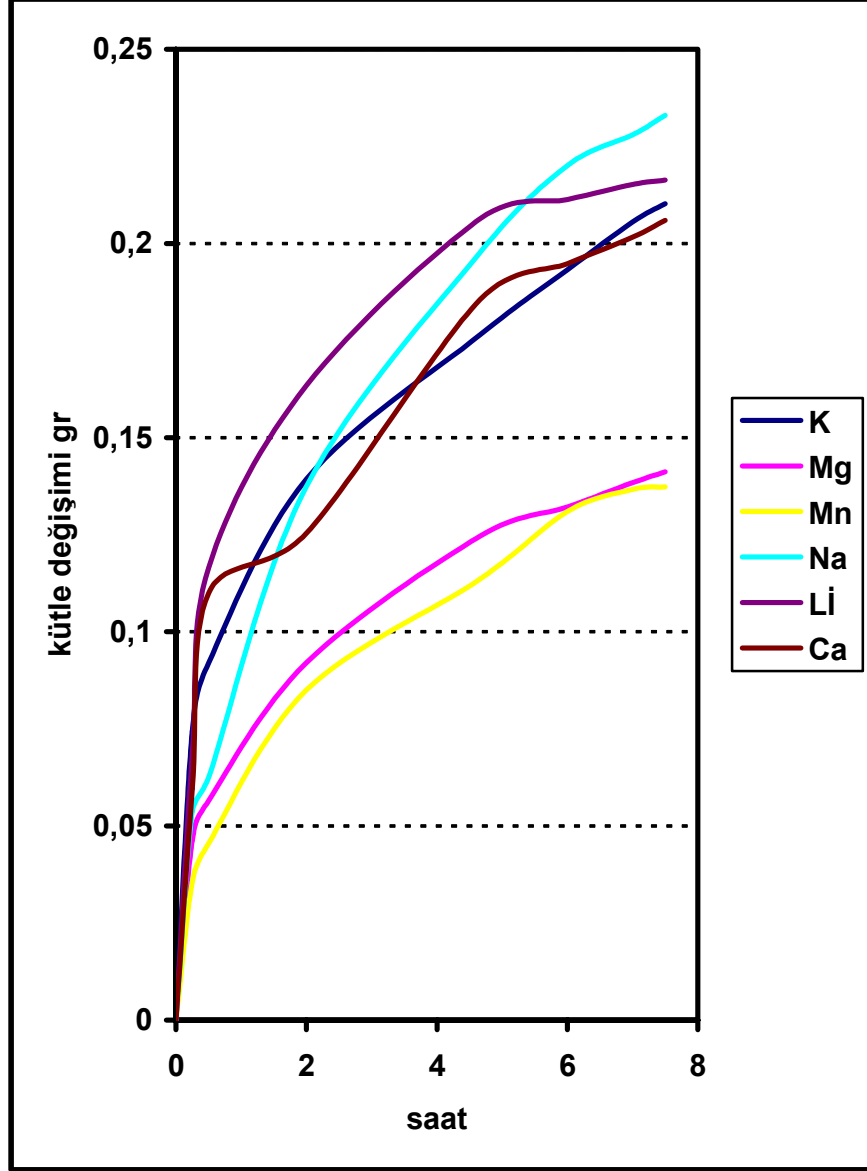
Şekil E. 4 Na⁺ -Z (Gördes)'de Buzdolabı Ortamındaki Etilen Adsorpsiyonunun Zamana Göre Değişimi



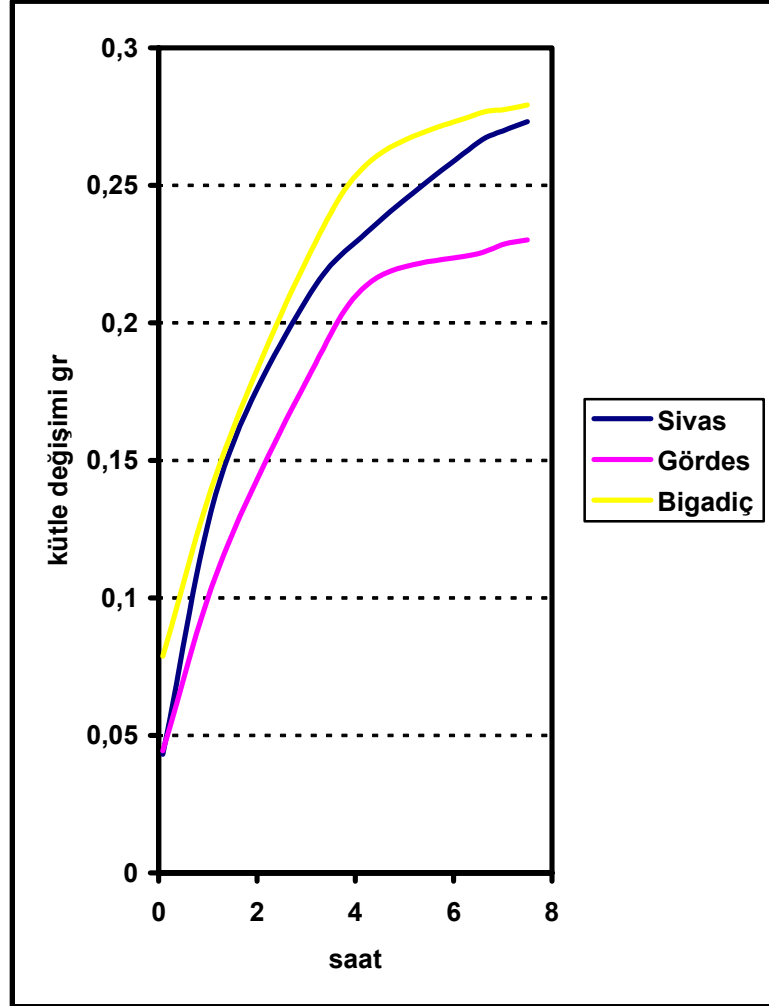
Şekil E. 5 Li⁺ -Z (Gördes)'de Buzdolabı Ortamındaki Etilen Adsorpsiyonunun Zamana Göre Değişimi



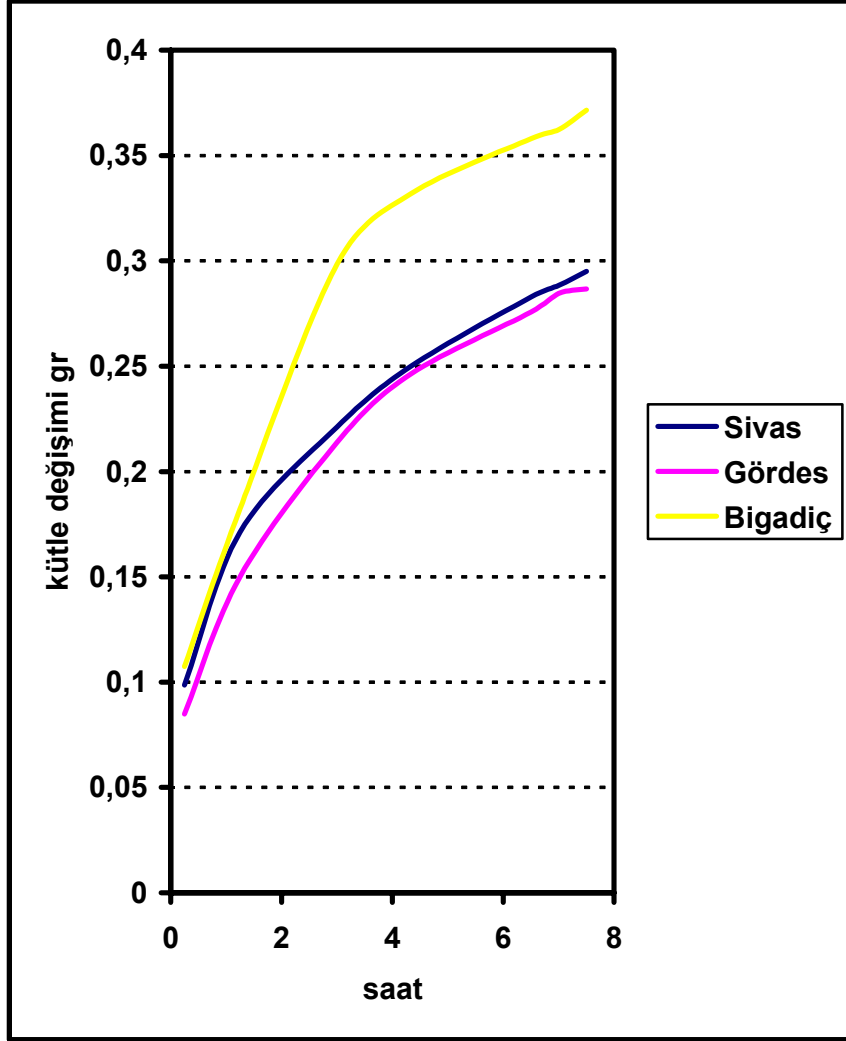
Şekil E. 6 Zeolit ve Potasyum Permanganat İçin Buzdolabı Ortamında Zamana Bağlı Olarak Etilen Adsorpsiyonunun Karşılaştırması



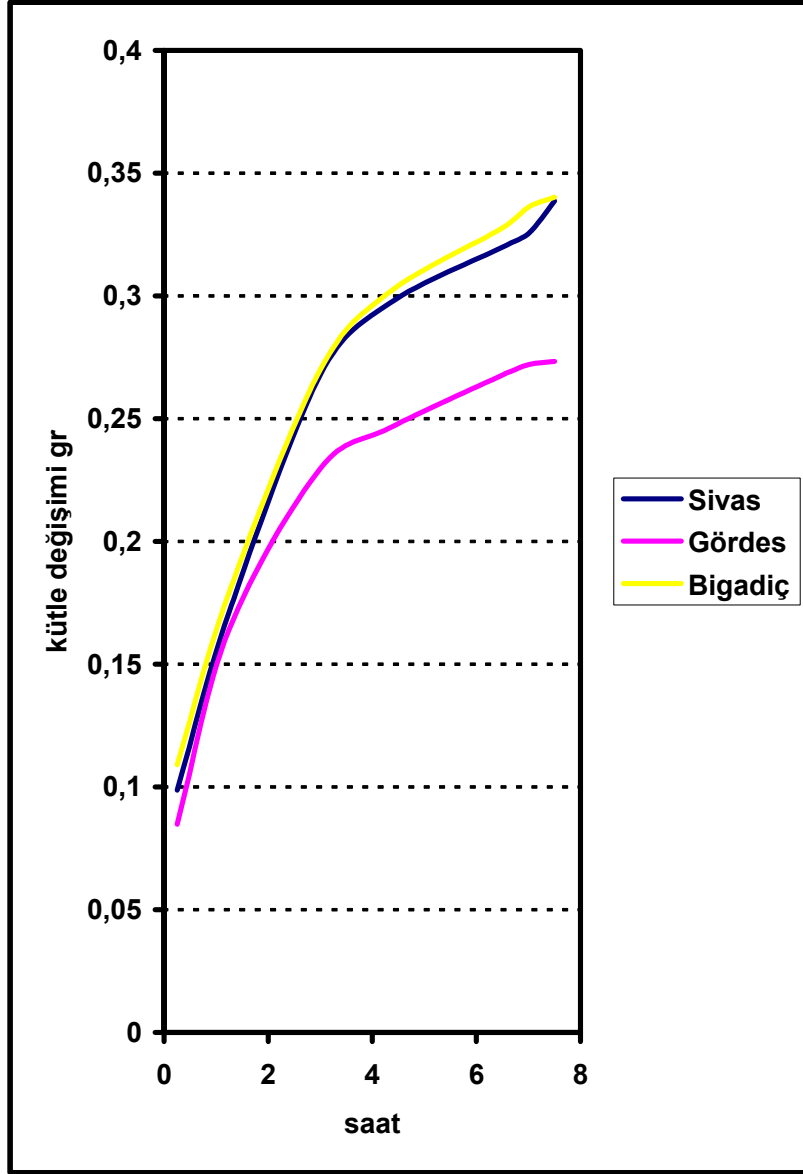
Şekil E. 7 Modifiye Gördes Zeolitlerinde Etilen Adsorpsiyonuna ilişkin Zamana Bağlı Kütle Değişim Grafiği (ortalama nem : % 10-15, ortalama sıcaklık : 20-25 ° C)



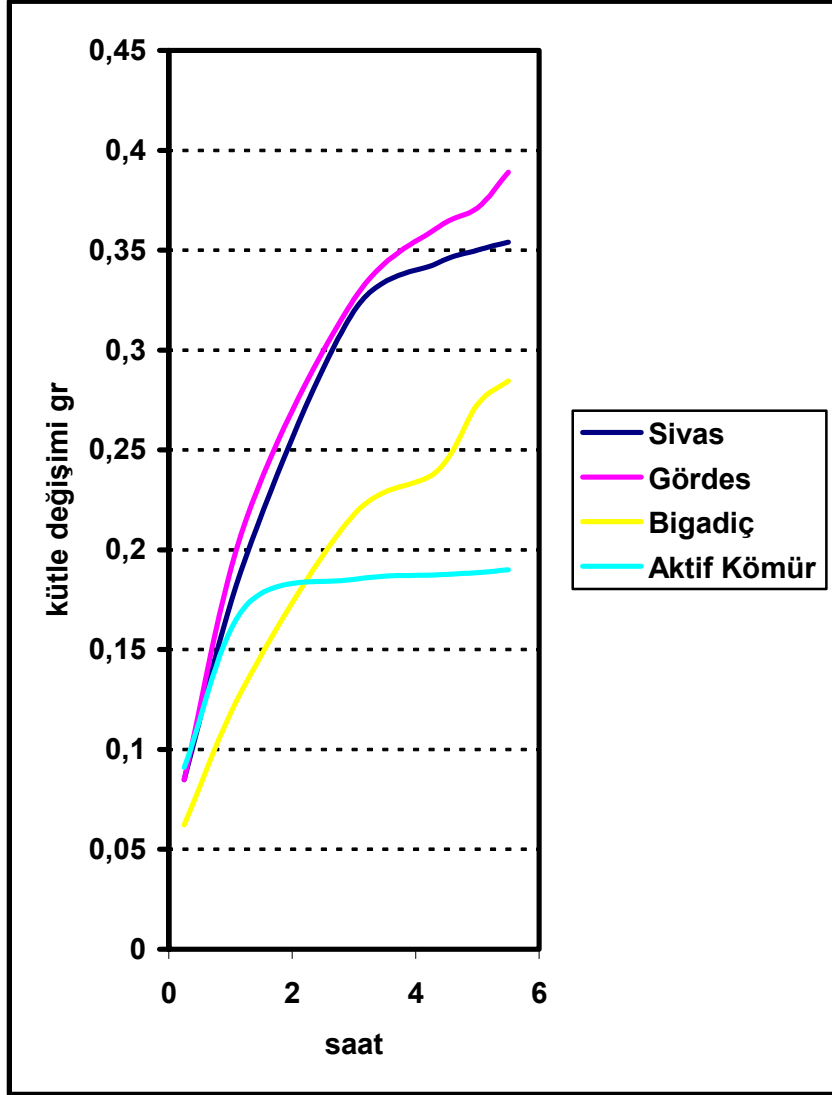
Şekil E. 8 2M Ca⁺²- Z (Sivas Gördes ve Bigadiç)'de Buzdolabı Ortamındaki Etilen Adsorpsiyonuna İlişkin Zamana Bağlı Kütleye Değişim Grafiği (ortalama nem : % 10-15, ortalama sıcaklık : 20-25 ° C)



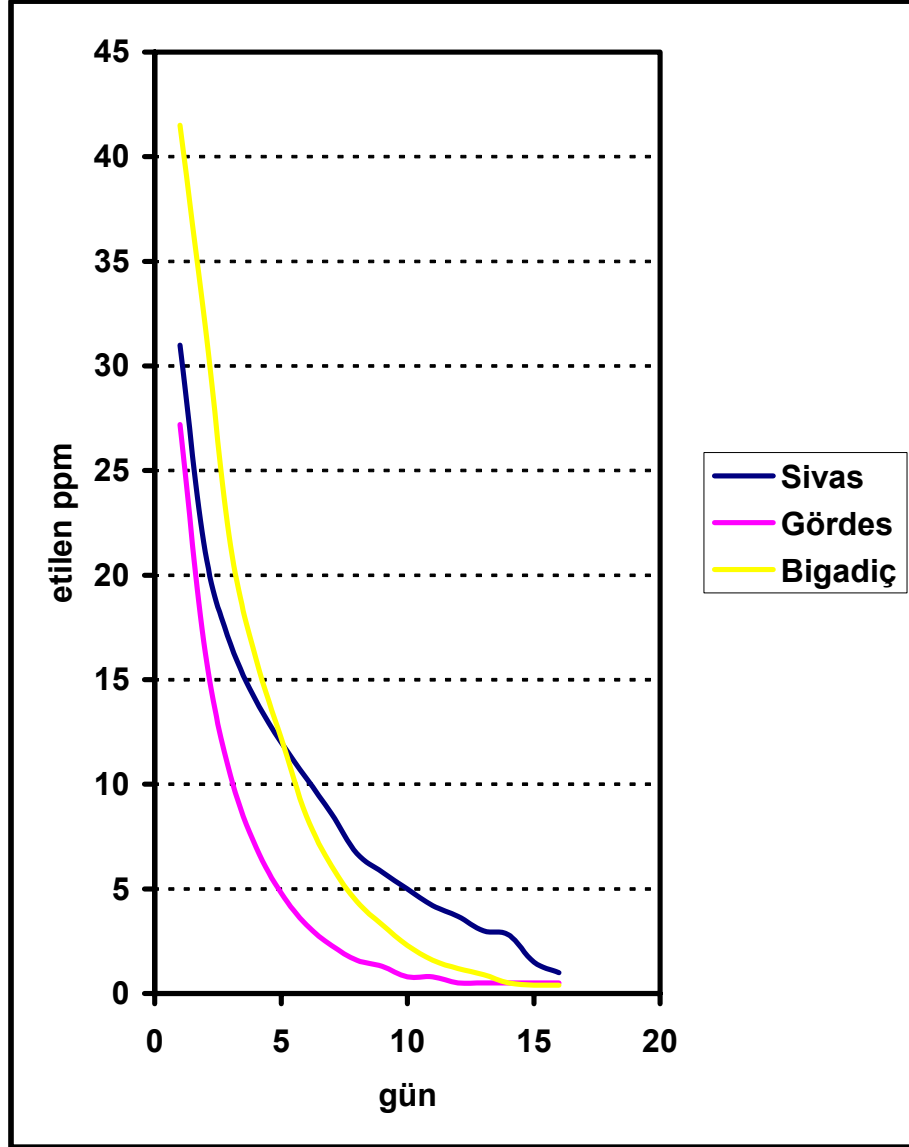
Şekil E. 9 2M Na⁺ - Z (Sivas Gördes ve Bigadiç) 'de Buzdolabı Ortamındaki Etilen Adsorpsiyonuna İlişkin Zamana Bağlı Kütfe Değişim Grafiği (ortalama nem : % 10-15, ortalama sıcaklık : 20-25 ° C)



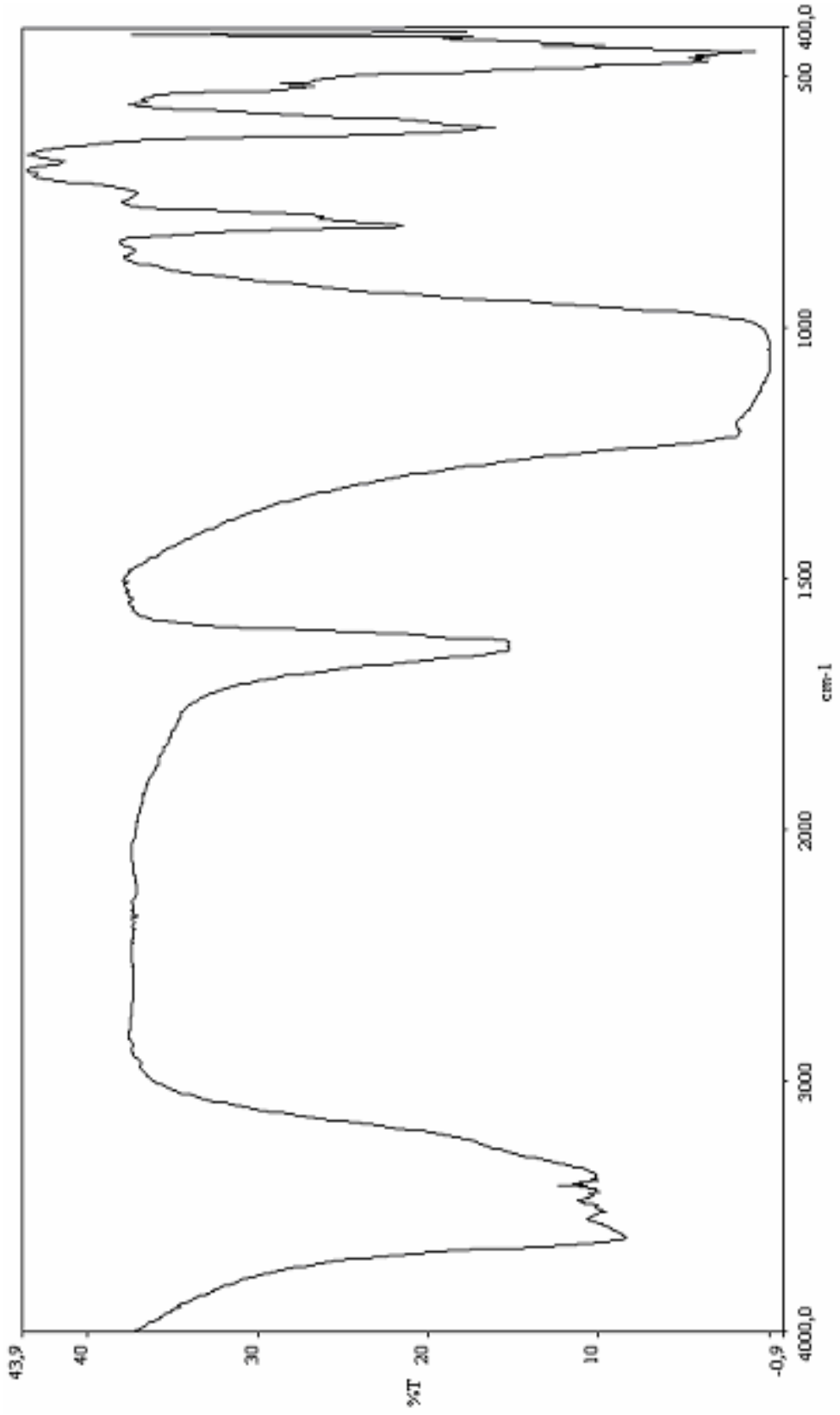
Şekil E. 10 2M K^Z- Z (Sivas Gördes ve Bigadiç)'de Buzdolabı Ortamındaki Etilen Adsorpsiyonuna İlişkin Zamana Bağlı Kütleye Değişim Grafiği (ortalama nem : % 10-15, ortalama sıcaklık : 20-25 ° C)



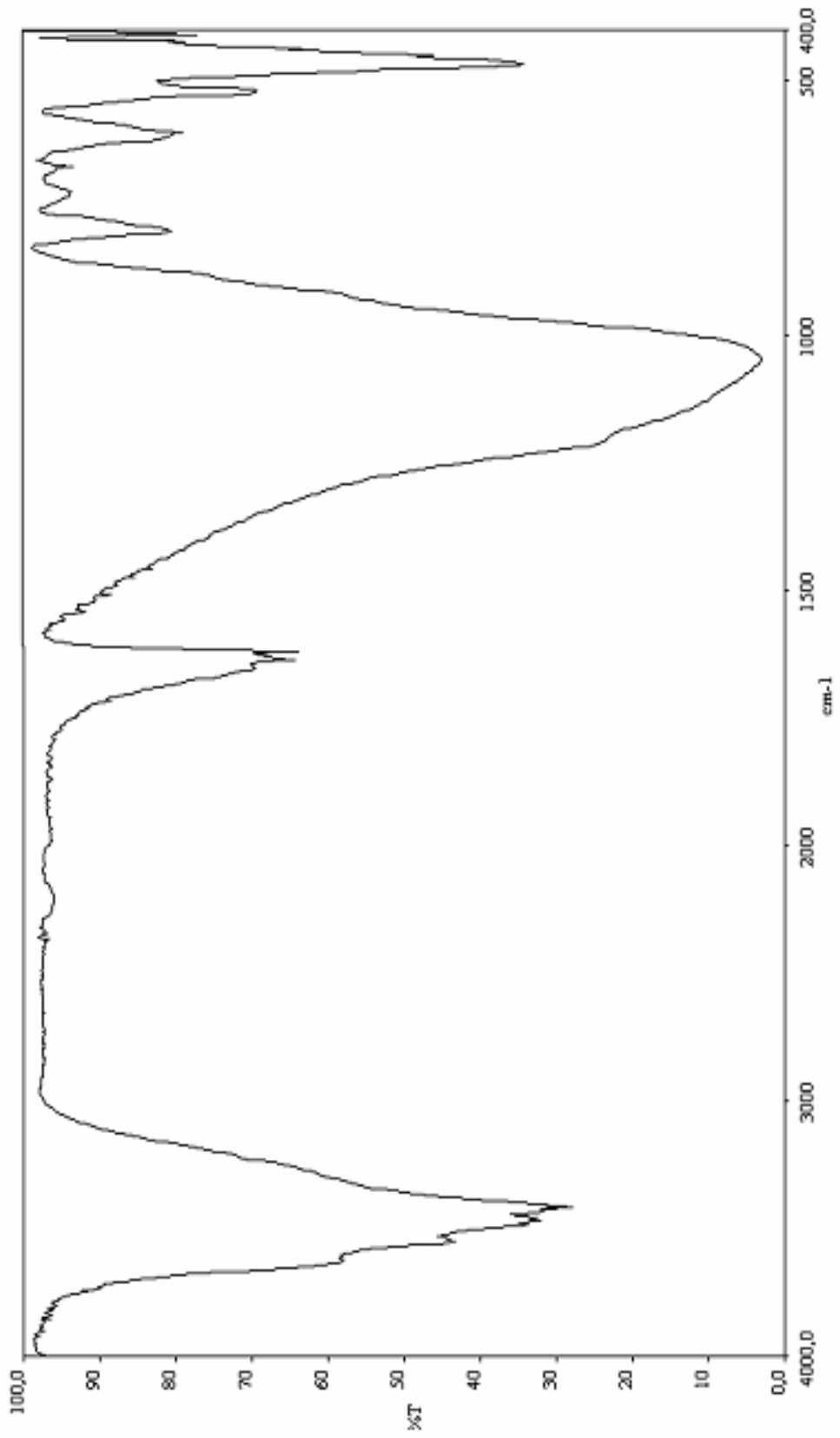
Şekil E. 11 Sivas Gördes ve Bigadiç Zeoliti ve Aktif Kömürün Zamana Bağlı Kütleye Değişim Grafiği (ortalama nem : % 10-15, ortalama sıcaklık : 20-25 ° C)



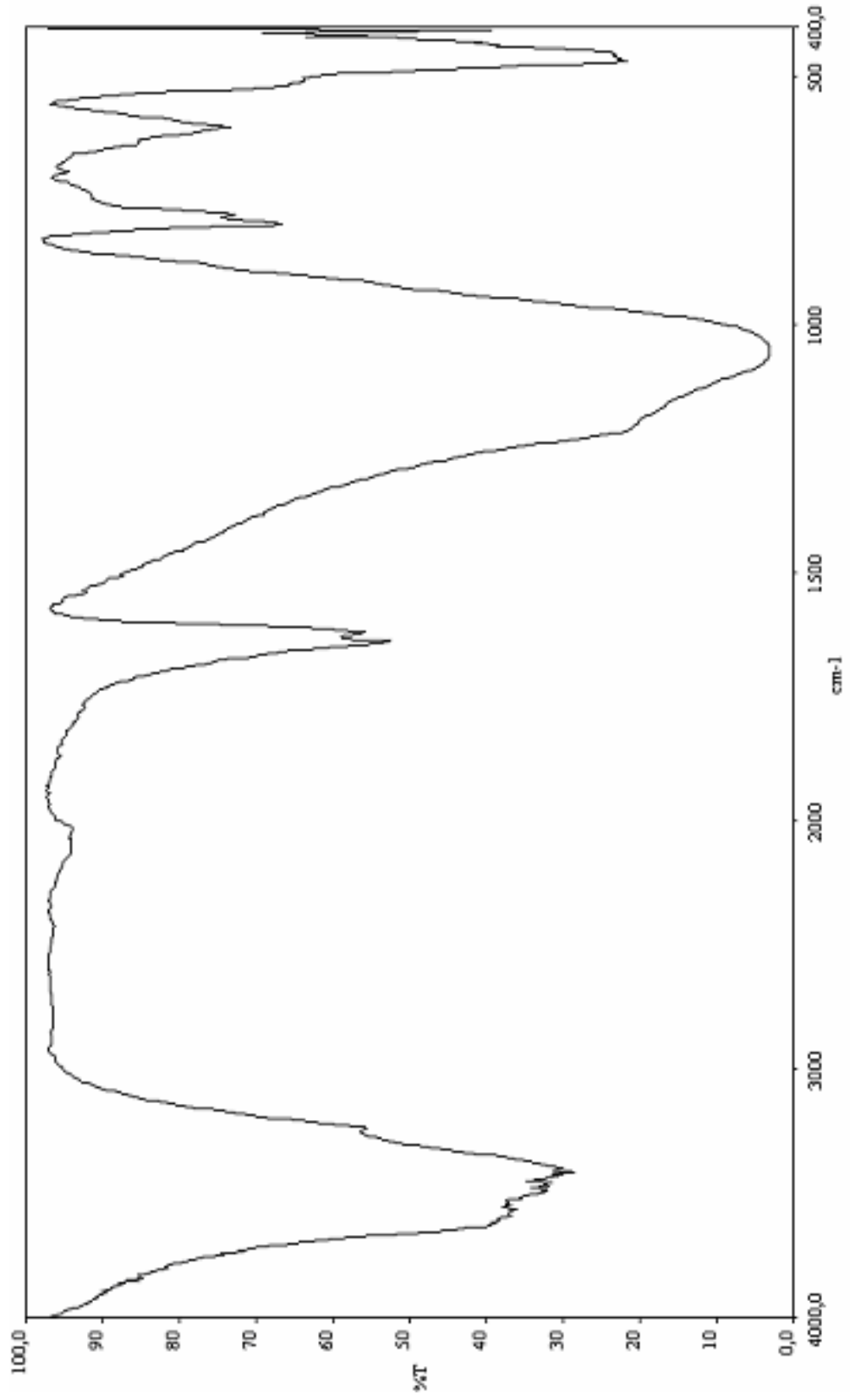
Şekil E. 12 Sivas Gördes ve Bigadiç Zeolitinde Buzdolabı Ortamındaki Zamana Bağlı Etilen Adsorpsiyonu Grafiği



Şekil E. 13 Bigadiç Zeolitinin IR grafiği



Şekil E. 14 Gördes Zeolitinin IR grafiği



Şekil E. 15 Sivas Zeolitinin IR grafiği