

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PERLİT KULLANILARAK
PENTAKLORONİTROBENZEN ADSORPSİYONU**

Kimya Mühendisi Ömer DELER

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN (YTÜ)

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON	4
2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	4
2.1.1 Kimyasal Adsorpsiyon	4
2.1.2 Fiziksel Adsorpsiyon	6
2.1.3 İyon Değişirme Yöntemi	6
2.1.4 Biyolojik Adsorpsiyon.....	6
2.2 Adsorpsiyon Etki Eden Faktörler	7
2.2.1 Adsorbanın Yüzey Alanı	7
2.2.2 Adsorbanın Partikül Boyutu	7
2.2.3 Adsorbat Molekülünün Büyüklüğü	8
2.2.4 Adsorbatın Çözünürlüğü	8
2.2.5 Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	8
2.2.6 Adsorpsiyon Sıcaklığı	9
2.2.7 Karıştırma Hızı	9
2.2.8 Temas Süresi	9
2.3 Adsorpsiyon İzotermi	9
2.3.1 Freundlich İzotermi	10
2.3.2 Langmuir İzotermi.....	11
2.3.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Denklemi	12
2.3.4 Harkins-Jura İzotermi	13
2.3.5 De Boer-Lippens (BL) İzotermi	13
2.3.6 Polanyi Denklemi	13
2.3.7 Kiselev Denklemi	14
2.3.8 Hill İzotermi	15
2.3.9 Temkin İzotermi	15
2.310 Dubinin–Radushkevich (D-R) İzotermi	15
2.4 Adsorpsiyon Kinetiği.....	16
2.5 Giles Sınıflandırması	17
2.6 Adsorpsiyon Uygulamaları.....	18
3. PERLİT.....	20

3.1	Perlitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	20
3.2	Perlit Üretimi	22
3.3	Perlitin Teknik Özellikleri	23
3.3.1	Gözeneklilik	23
3.3.2	Hafiflik	24
3.3.3	Isı ve Ses Yalıtıcılık.....	24
3.3.4	Kimyasal Pasiflik.....	25
3.3.5	Yanmazlık.....	25
3.4	Perlitin Kullanım Alanları	25
4.	PESTİSİT	27
4.1	Pestisitlerin Tarihçesi	27
4.2	Pestisitlerin Sınıflandırılması	29
4.3	Pestisitlerin Çevreye Etkisi.....	29
4.3.1	Pestisitlerin Atmosfer Üzerine Etkileri.....	29
4.3.2	Pestisitlerin Toprak Üzerine Etkisi.....	29
4.3.3	Pestisitlerin Su Üzerine Etkisi	30
4.4	Türkiye’de ve Dünyada Pestisit Kullanımı	31
5.	KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	35
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
6.1	Pentakloranitrobenzen	40
6.2	Adsorban Madde Perlit.....	40
6.3	Kullanılan Cihazlar.....	41
6.4	Deneysel Yöntem	41
6.5	Adsorpsiyon İzotermi	44
6.5.1	Freundlich İzotermi	45
6.5.2	Langmuir İzotermi	47
6.5.3	Temkin İzotermi	48
6.5.4	D-R İzotermi.....	50
6.6	Giles Sınıflandırması	53
6.7	pH Etkisi.....	54
6.8	Adsorpsiyon Kinetiği.....	55
6.9	Termodinamik Hesaplar	60
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
	KAYNAKLAR	64
	İNTERNET KAYNAKLARI	67
	ÖZGEÇMİŞ.....	68

SİMGE LİSTESİ

% A	Adsorpsiyon miktarı (yüzde olarak)
A	Özgül yüzey alanı
A_k	Korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı
A_0	Başlangıçtaki adsorbans değeri
b	Langmuir izoterm sabiti
B	Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm sabiti
B_1	Adsorpsiyon ısıyla ilişkili Temkin sabit
c	Partikül içi difüzyon modeline ait sabit
C_0	Başlangıç konsantrasyonu
C_{ad}	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu
C_e	Denge konsantrasyonu
ΔC	Konsantrasyon farkı
ε	Polanyi potansiyeli
θ	Örtülü yüzey kesri
ΔH	Entalpi değişimi
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi
k_1	Pseudo I. dereceden denklem sabiti
k_2	Pseudo II. dereceden denklem sabiti
k_b	Boltzman sabiti
K_c	Denge sabiti
K_F	Adsorban kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon modeli sabiti
K_{SP}	Bir pestisitın suda ana molekülüne dönüşümü
K_T	Temkin izotermi denge sabiti
m	Adsorban miktarı
n	Freundlich izoterm sabiti
n_k	Korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarı
n_m	Tek tabaka kapasitesi
Q_0	Langmuir izoterm sabiti
q_1	Birinci tabaka adsorpsiyon ısısı
q_c	Adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı
q_e	Dengede birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı
Q_s	Dubinin–Radushkevich izotermine ait teorik tek tabaka doyma kapasitesi
q_t	Herhangi bir t anında birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı
p/p^0	Bağıl basınç kesri
R	İdeal gaz sabiti
R_L	Dağılma sabiti
ΔS	Entropi değişimi
t	Zaman
T	Sıcaklık
V	Çözelti hacmi
V_p	Buhar formuna dönüşen pestisit ifadesi
y	Kalibrasyon eğrisine ait sabit
z	Kalibrasyon eğrisine ait sabit

KISALTMA LİSTESİ

2,4,5-T	2,4,5-Trikloro Phenoxy Asetik asit
A.B.D	Amerika Birleşik Devletleri
BM	Birleşmiş Milletler
CTAB	Setil Trimetil Amonyum Bromür
DDT	Dikloro difenol trikloroethan
DP	Toz ilaçlar
DS	Kuru tohum ilaçları
EC	Emülsiyon konsantre ilaçlar
EPA	Çevre koruma ajansı
FTIR	Fourier Transform Infrared
HMS	Mezogözenekli Silika
M.Ö	Milattan önce
M.S	Milattan sonra
MP	Metil paration
MRL	Maksimum kalıntı limitleri
nm	Nanometre
p-CP	p-klorfenol
PCNB	Pentakloronitrobenzen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SC	Akıcı konsantre ilaçlar
SP	Suda çözünen toz ilaçlar
TÇSV	Türkiye Çevre Sorunları Vakfı
TEPP	Tetra etil tri pirofosfat
UV	Ultraviolet
WG	Suda dağılabilen granül
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
WP	Islanabilir toz ilaçlar

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Freundlich izotermi 10
Şekil 2.2	Langmuir izotermi 11
Şekil 2.3	Giles Sınıflandırması 17
Şekil 3.1	Genleşmemiş ve genleşmiş perlite örnek 23
Şekil 4.1	Dünyada formülasyonlarına göre pestisit kullanımı 33
Şekil 4.2	Dünya genelinde pestisit kullanımı 33
Şekil 4.3	Ürünlere göre dünyada pestisit kullanımı 34
Şekil 6.1	Perlitin SEM görüntüleri 41
Şekil 6.2	C_0 ve A_0 arasında çizilen kalibrasyon grafiği..... 42
Şekil 6.3	Farklı sıcaklıklarda konsantrasyon - zaman grafiği 43
Şekil 6.4	Farklı sıcaklıklardaki $\log C_e - \log q_e$ grafiği 46
Şekil 6.5	25 °C'deki Freundlich izotermi 46
Şekil 6.6	Farklı sıcaklıklardaki $C_e / q_e - C_e$ grafiği 47
Şekil 6.7	25 °C'deki Langmuir izotermi 48
Şekil 6.8	Farklı sıcaklıklardaki $q_e - \ln C_e$ grafiği 49
Şekil 6.9	25 °C'deki Temkin izotermi..... 49
Şekil 6.10	Farklı sıcaklıklardaki Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi 51
Şekil 6.11	25 °C'deki Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi..... 51
Şekil 6.12	Farklı sıcaklıklardaki Giles izotermi 53
Şekil 6.13	%A (Verim) – pH grafiği 54
Şekil 6.14	I. mertebeden pseudo grafiği 56
Şekil 6.15	II. mertebeden pseudo grafiği..... 57
Şekil 6.16	Farklı başlangıç konsantrasyonları için partikül içi difüzyon modeli grafiği 58
Şekil 6.17	$\ln K_c - 1/T$ grafiği 61

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	5
Çizelge 3.1	Ham perlitin fiziksel özellikleri	21
Çizelge 3.2	Genleşmiş perlitin fiziksel özellikleri	21
Çizelge 3.3	Ham perlitin kimyasal bileşenleri	21
Çizelge 4.1	Türkiye’de ruhsatlı tarım ilaçlarının dağılımı	32
Çizelge 6.1	PCNB fiziksel ve kimyasal özellikleri	40
Çizelge 6.2	Denge konsantrasyonu (C_e) – zaman verileri	43
Çizelge 6.3	Farklı sıcaklıklarda adsorplama kapasite değerleri	44
Çizelge 6.4	Farklı sıcaklıklardaki $\log C_e$ değerleri.....	45
Çizelge 6.5	Farklı sıcaklıklardaki $\log q_e$ değerleri.....	45
Çizelge 6.6	Farklı sıcaklıklardaki C_e / q_e değerleri.....	47
Çizelge 6.7	Denge konsantrasyonu ($\ln C_e$) verileri	48
Çizelge 6.8	Farklı sıcaklıklardaki ϵ^2 değerleri.....	50
Çizelge 6.9	Farklı sıcaklıklardaki $\ln q_e$ değerleri.....	50
Çizelge 6.10	Adsorpsiyon izotermlerine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları	52
Çizelge 6.11	Farklı sıcaklıklardaki Giles sınıflandırması verileri	53
Çizelge 6.12	25 ⁰ C de pH-konsantrasyon denge değerleri	54
Çizelge 6.13	Farklı konsantrasyonda adsorplama kapasitesi değerleri	55
Çizelge 6.14	Farklı konsantrasyonda $\ln (q_e - q_i)$ değerleri	55
Çizelge 6.15	Farklı konsantrasyonda 25 ⁰ C için (t/q_i) değerleri.....	57
Çizelge 6.16	Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $t^{1/2} - q_i$ değerleri.....	58
Çizelge 6.17	Adsorpsiyon kinetiğine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları	59
Çizelge 6.18	Farklı sıcaklıklar için $\ln K$ değerleri.....	60

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı titizlikle yöneten, çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda gösterdiği yardım ve desteklerinden dolayı değerli arkadaşım Çisel ÇEŞMELİ 'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi tüm imkânlarıyla beni her zaman destekleyerek bugünlere gelmemde büyük katkısı olan sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mart,2011

ÖZET

Pestisitler modern tarımda zararlıların kontrolü amacıyla kullanılan önemli bileşenlerdir. Pestisitlerin kontrolsüz olarak kullanılması, toprak, hava ve yüzey ile yeraltı su kirliliklerine sebep olmaktadır.

Perlit adsorpsiyon yeteneği yüksek bir madendir; genişmiş ve genişmemiş olarak iki farklı türü bulunmakta ve bu iki farklı türde farklı fiziksel özellikler göstermektedir. Türkiye rezerv açısından dünyada ikinci sırada yer almaktadır.

Bu çalışmada, pentakloronitrobenzen içeren alkollü çözeltilerden PCNB'nin uzaklaştırılması için perlit madeninden yararlanılmıştır. PCNB adsorpsiyonunu etkileyen başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklardaki denge verilerini incelemek için Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi kullanılmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda denge verilerini Temkin izotermi daha iyi temsil ettiği görülmüştür. Deneysel verilere pseudo I. derece, pseudo II. derecede kinetik modeller ile partikül içi difüzyon modeli uygulanmış, reaksiyon kinetiğinin pseudo I. dereceden kinetik modeli takip ettiği bulunmuştur. Termodinamik analizleri sonucunda ΔH negatif ve Gibbs serbest enerji değişimi ise pozitif bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, PCNB, Perlit, Pestisit

ABSTRACT

Pesticides that are used to control pests are important components in modern agriculture. However, uncontrolled usage of pesticides causes soil, air, surface and ground water pollutions.

Perlite is a mineral which has high adsorption ability. There are two different species; unexpanded and expanded perlites and they have different physical properties. Turkey ranks as second place in the world in terms of reserves.

In this study, perlite mineral was utilized for the removal of from liquid solutions with pentachloronitrobenzene (PCNB). The effects of the factors influencing PCNB adsorption such as initial concentration, pH and temperature were investigated. Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherms were used to analyze the equilibrium data at different temperatures. Equilibrium data fitted well to Temkin isotherm at all the temperature values studied. The pseudo first order and pseudo second order kinetic models and the intraparticle diffusion model were applied to experimental data, and the adsorption kinetics was found to follow the pseudo first order kinetic model. As a result of thermodynamic analysis; ΔH was found negative, Gibbs free energy was found positive.

Keywords : Adsorption, PCNB, Perlite, Pesticide

1. GİRİŞ

Sanayileşme, kentleşme, nüfus artışı, teknolojik gelişmeler günümüzde birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Bu gelişmelerin getirdiği sorunların başında, canlı hayatını önemli ölçüde tehdit eden yaşadığımız ortamın ekolojik dengesini bozan su kaynaklarının kirletilmesidir (Sönmez, 2006).

Su, insanların içme, kullanma, sanayi ve tarımsal amaçlı gereksinimlerini karşıladıktan sonra nitelik yönünden çeşitli değişimlere uğrar ve atık suya dönüşür. Böylece su, bünyesinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri içerir ve bunların kolayca bir bölgeden diğer bir bölgeye taşınmasına aracılık eder (Sönmez, 2006).

Doğal kaynaklarımızın başında gelen suya olan ihtiyacımız gerek ilerleyen endüstrileşme gerekse her geçen gün artan nüfus ile daha da önemli hale gelmektedir. Buna rağmen su kaynaklarımız giderek azalmakta ve mevcut kaynaklar kirlenme riski ile karşı karşıya kalmaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olması ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanmaları gerektiğinden doğal kaynakların korunması gerekliliği çevre bilincini ortaya çıkarmıştır (Sönmez, 2006).

Doğal kaynakların bilinçsiz kullanılması ve tüketilmesi sonucunda uzun yıllar fark edilmeyen çevresel etkiler zamanla önemli boyutlara ulaşmıştır. 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren çevre ile ilişkilerimizde ortaya çıkan sorunlar kaygı verici boyutlara ulaştıkça, insanların doğa ile uzlaşması artık kaçınılmaz hale gelmiş ve tüm dünya ülkeleri çevreyi düzenli kullanma üzerine odaklanmıştır. Böylece Birleşmiş Milletler 1972 yılında Stockholm'de dünya çevre sorunları konferansı düzenlemiş ve bütün ülkelerde çevre eğitiminin önemi vurgulanmıştır. O zamandan beri dünya genelinde sayıları artan çeşitli sivil toplum örgütleri kurularak topluma çevre bilinci kazandırılmaya çalışılmaktadır (Arslan, 2009).

Doğal ekosistem insan nüfusunun artışını artık karşılayamaz duruma gelmiştir. Bu nedenle nüfus artışı ile birlikte yeni tarlalar açılmış ve bu tarlalarda verim arttırıcı yöntemler geliştirilmiştir. Bu geliştirilen yöntemlerden ayrı olarak, üretilen ürünlerin korunması için suda kolaylıkla çözünebilen pestisit denilen kimyasallar kullanılmaya başlanmıştır. Pestisitler her ne kadar ürünü korusalar da kullanıldıktan sonra atık sularla su toplama havzalarına ve tarım alanlarındaki uygulamalarla çevredeki sulara karışmaları nedeniyle çevre açısından büyük tehdit oluşturmaktadırlar.

Pestisitler, zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, ya da zararlarını azaltmak için kullanılan madde ya da maddelerden oluşan karışımlardır. Bir pestisit, kimyasal bir

madde, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, antimikrobik, dezenfektan ya da herhangi bir araç olabilir [1]. Pestisitlerin sadece hedef seçilen zararlılara etkili olması arzu edilir. Fakat pestisitler imalat, depolama, pazarlama ve kullanılma sırasında hava, su ve toprağa karışarak hedef olmayan canlıları olumsuz yönde etkilemektedir. Buna bir de bilinçsiz ve dikkatsiz kullanım da eklenirse suda, toprakta, bitkisel ve hayvansal besinlerde artan oranlarda birikirler (Şanlı, 1984). Pestisitler çevremizde amaçsız, sınırsız, nerede ise kontrolsüz olarak atılan birkaç toksik kimyasal grubundan biridir. Pestisitler hemen her türlü öğede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, yüzeysel sularda ve siste bile bulunabilmektedirler. Dünya'daki bütün canlılar, bitkiler, hayvanlar pestisitlerden etkilenirler (Güler ve diğ., 1998).

Günlük hayatta kullanılan pek çok ürün pestisit ihtiva eder. Hamamböceği, sivrisinek vb. öldürücü sprey ve bunların yemleri, böcek uzaklaştırıcılar, fare ve sürüngen zehirleri, bit ve kene sprey ve tozları, mutfak, banyo vb. dezenfekte ediciler, küf giderici maddeler, çayır ve çimenlerde ayrık ot öldürücüler ve yüzme havuzu kimyasalları örnek olarak sayılabilir. Pestisitlerin % 80'i böcek öldürücü ve haşere kovucu, % 15'i bitki öldürücü, % 1,46'ı mantar yok edici ve % 3,54'ü diğer şekillerde olmak üzere kullanılmaktadırlar. Tarımda yüksek verim elde etmek için pestisit kullanımı giderek artmaktadır.

Pestisitlerin kontrolsüz olarak kullanılması, toprak, hava ve yüzey ile yeraltı su kirliliklerine sebep olmaktadır. Tarımda kimyasalların kontrollü kullanılması bu doğal kaynakların ileri derecede kirlenmelerini önlemek bakımından çok önemlidir. Tarımsal ilaçların bilimsel denetimden yoksun, gelişi güzel ve aşırı dozlarda kullanılmaları sonucunda zararlılar yanında yararlı canlılar ve çevrenin diğer unsurları üzerine de olumsuz etkileri bulunmaktadır (Atay, 2007).

İnsanlığın geleceğini tehlikeye düşürecek nitelikte doğal dengenin bozulmasında pestisitlerin büyük rolü vardır. Bu maddeler toprakta birikerek önce gıda zincirine daha sonrada canlı bünyesine ulaşırlar. Doğada kurulmuş olan bir zincir vardır; bu zincirin halkalarından birine müdahale ettiğimiz zaman mutlaka bir bozulma yaşanacaktır. Pestisitlerin hastalık ve zararlılarla mücadelede kullanılmalarının giderek artmasıyla, mikroorganizmaların faaliyetlerini ve ekolojik dengeyi bozdukları, yaşam zinciri içinde hareket ederek varlıklarını sürdürmeleri ve organizma dokularında birikerek toksik etkiler göstermiş olmaları nedeniyle de toprakta ki devamlılıkları ve yan etkileri artar (Atay, 2007).

Pestisitler uzun yıllardan beri tarımda kullanılmaktadırlar ve rahatlıkla tabiata karışarak kanserojen ve toksik etki meydana getirebilmektedirler. Bu maddelerin kendileri zararlı olduğu gibi bozunma ürünleri de canlılar için tehlike arz eder.

Pestisit üretim ve pazarlanması için önemli miktarda kaynak ayrılması boşuna değildir. Çünkü pestisitlerden vazgeçmek mümkün değildir. Sadece Amerika Birleşik Devletlerinde termitlerin verdiği zararın 1,5 milyar dolar olduğu göz önüne alınırsa durum daha iyi anlaşılacaktır. Pestisitlerin yerine kullanabilecek alternatif madde olmadığından bu maddeler kullanılmak zorundadır. Bu bakımdan pestisit uzaklaştırılması çok önemlidir (Arslan, 2009).

Pestisitlerden birçoğu koagülasyon ve kum filtrasyonu tekniği ile çok zayıf olarak uzaklaştırılabilirler. Bu nedenle Avrupa birliği standartlarına göre su arıtma tesislerine ek bir adsorpsiyon ünitesi konulması gerekmektedir (Arslan, 2009).

Bu çalışmada Türkiye`de rezerv olarak çok bulunan perlit mineralinin adsorban özelliğini kullanarak pestisit giderimi araştırılmıştır. Farklı sıcaklık, pH ve konsantrasyonda pestisit içeren çözeltilerin adsorpsiyona olan etkileri incelenmiştir.

2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey sıvı, gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanıma göre ise adsorpsiyon, adhezyon kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır [2].

Maddenin sınır yüzeyinde bulunan moleküllerin arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesi durumundan ileri gelir. Konsantrasyonun artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye ise adsorban denir. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır (Mısırlı, 2004).

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Yörükoğlu, 1997).

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişı, adsorbat ve adsorban etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler (Alyüz ve Veli, 2005).

2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir.

Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Adsorpsiyon çeşitleri sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur (Tsezos ve Veolesky, 1981).

2.1.1 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kCal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü

kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır (Tsezos ve Volesky, 1981; Şencan, 2001)

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal adsorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküler kalınlıktadır (Tsezos ve Volesky, 1981). Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal hızla gelişmektedir.

Çizelge 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Tsezos ve Volesky, 1981)

Parametreler	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, çözülmüş katılar	Bazı kimyasal reaktifler, çözülmüş katılar
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Desorpsiyon	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde	Ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tahmini için	Yüzey reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif

2.1.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon ise, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atık sularındaki birçok kirleticilerin ve gazların adsorban üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sınırlanmalarına sebep olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftır. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Desorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kJ/mol'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorbanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (Şencan, 2001).

2.1.3 İyon Değişirme Yöntemi

Değişim adsorpsiyonu olan adsorpsiyonun birinci tipi, iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorban için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı, bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Şencan, 2001).

2.1.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Biyosorpsiyon terimi, aerobik veya anaerobik metabolizma yoluyla oksidasyondan ziyade esasen hücre duvarında gerçekleşen, metabolizmadan bağımsız belirli sayıda prosesi (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleksleşme, ve mikro çökeltme) ifade eder. Biyosorpsiyonun başlıca tercih sebepleri arasında yüksek seçicilik ve verim, uygun fiyat ve iyi giderme verimi sayılabilir. Biyosorpsiyon genellikle atık suların ağır metal arıtımında kullanılmasına rağmen kirlenmiş doğal sular ve endüstriyel atıklardan organiklerin giderimi konusunda da gelecek vadeden bir teknolojidir. Hem canlı hem de ölü biokütle (ısı ile öldürülmüş, kurutulmuş, asit ve/veya kimyasal olarak muamele görmüş) tehlikeli organiklerin giderilmesinde kullanılabilir (Aksu ve Tezer, 2005). Hem canlı hem de ölü organizmaların biyosorptif proseslerde kullanılabilmesine ilişkin yürütülen çalışmalardan bir çok araştırmacı bahsetmiştir (Yılmaz, 2007).

Su arıtımında, biyosorpsiyonda ölü mikrobiyal hücrelerin kullanımı daha avantajlıdır çünkü ölü organizmalar toksik atıklardan etkilenmezler, sürekli bir besin maddesi temini gerektirmezler ve rejenere edilip birçok kez tekrar kullanılabilirler. Ölü hücreler herhangi bir kokma veya çürüme oluşmadan oda sıcaklığında depolanabilir ve uzun süreler kullanılabilirler. İşletimleri kolay ve rejenarasyonları basittir. İnaktive edilmiş biyokütle tarafından bağlanma mekanizması kirleticinin kimyasal özelliklerine (tür, büyüklük, iyonik yük), biyokütle türü, hazırlanışı ve spesifik yüzey özellikleri ve çevre koşullarına bağlı pH, sıcaklık, iyonik güç, çözeltideki yarışan organik veya inorganik moleküllerin varlığıdır (Aksu ve Tezer, 2005).

Bununla beraber, biyolojik adsorban olarak sadece ölü ve canlı mikroorganizmalar kullanılmamaktadır. Bol miktarda bulunan hammaddeler veya diğer endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar biyolojik adsorban olarak kullanılabilirler ve iyon değiştirici reçinelerin performansıyla karşılaştırılacak düzeylerde performans gösterebilirler (Aksu ve Tezer, 2005). Ağaç kabuğu, lignin ve yer fıstığı kabuğu gibi cansız biyosorbentlerin yanı sıra mantar, bakteri, maya, yosun, sucul bitkiler ve alg gibi canlı biyoküteller de biyosorbent olarak kullanılmıştır (Yılmaz, 2007).

2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerden bazıları, yüzey alanı, adsorbanın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, pH değeri ve sıcaklıktır (Yılmaz, 2007).

2.2.1 Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbanın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve gözenekli hali için daha büyüktür (Melcaf ve Eddy, 2003).

2.2.2 Adsorbanın Partikül Boyutu

Bir karbon partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbatın dozajı ile yaklaşık doğrusal olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler

meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık derişimindeki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir (Yılmaz, 2007).

2.2.3 Adsorbat Molekülünün Büyüklüğü

Adsorbat molekülleri bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Örnek olarak aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbonda adsorpsiyon için uygun olan ince gözenekler açar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç yüz m^2 'den $1500 m^2/g$ 'a kadar değişebilmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbat tarafından kullanılmamaktadır. Birçok atık su farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisine girmelerini engellemeleri tehlikesi vardır.

Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de gözeneklerin düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır (Şengül ve Küçükgöz,1997).

2.2.4 Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin içinde bulunduğu ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu durum, adsorpsiyon oluşmadan önce, adsorban-çözelti arasındaki bağların farklı şekilde kırılması ile açıklanabilir.

Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorban-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşük olur. Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyelindedirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir (Gül, 2007).

2.2.5 Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı bir veya bir kaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde

farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken; anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Yılmaz, 2007).

2.2.6 Adsorpsiyon Sıcaklığı

Bir çok tepkimede genellikle sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize etmekte ve adsorpsiyon hızı üzerine etkili olmaktadır. Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir (Yılmaz, 2007).

2.2.7 Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Şencan, 2001).

2.2.8 Temas Süresi

Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplamaya başlar ve çözelti ile ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorban ve adsorbata ait optimum temas süresinin bulunması gerekmektedir (Bayrak, 2006).

2.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.) (Yüksel, 2005).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Birçok etkene bağlı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. İzoterm sıcaklığa bağlı olduğu için değerler sıcaklığa göre verilmelidir. Adsorplama kapasitesi, adsorplayıcının tipine, adsorplanacak maddenin konsantrasyonuna, suyun sıcaklığına, yüzey yüküne, pH'a bağlıdır (Sönmez, 2006). Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır (Yüksel, 2005).

2.3.1 Freundlich İzotermi

Çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılan fakat gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermdir (Doğan, 2001). Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder. Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm^3)

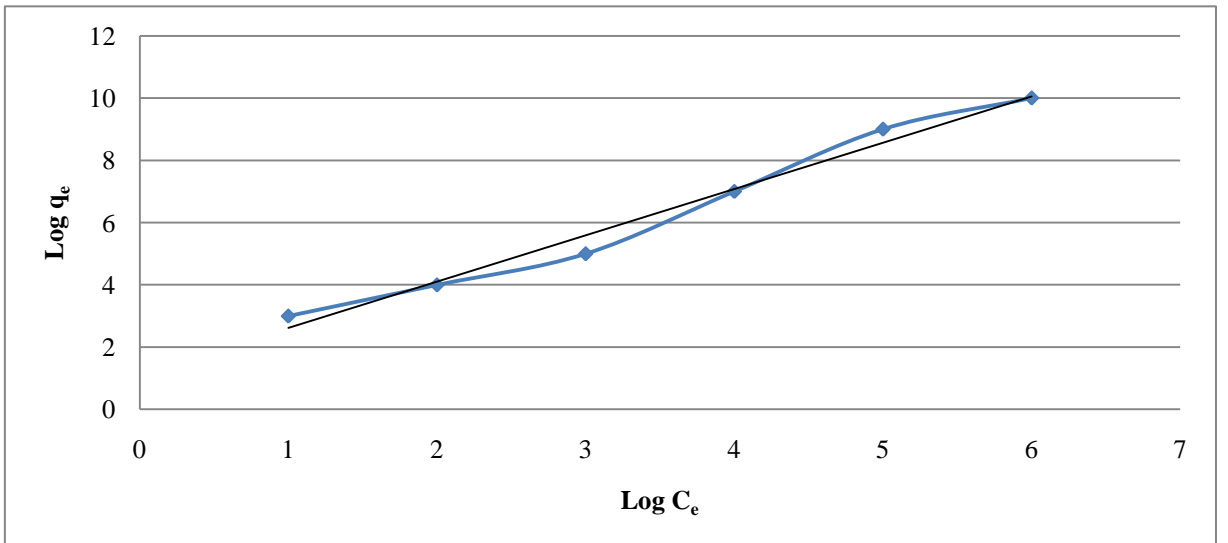
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.2)$$



Şekil 2.1 Freundlich izotermi

Log q_e 'nin log C_e 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_F 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha iyidir (Arslan,2009).

2.3.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izoterminin açıklayan bir çok kaynak vardır; kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır (Yüksel, 2005).

Langmuir izoterminin doğrusal hali;

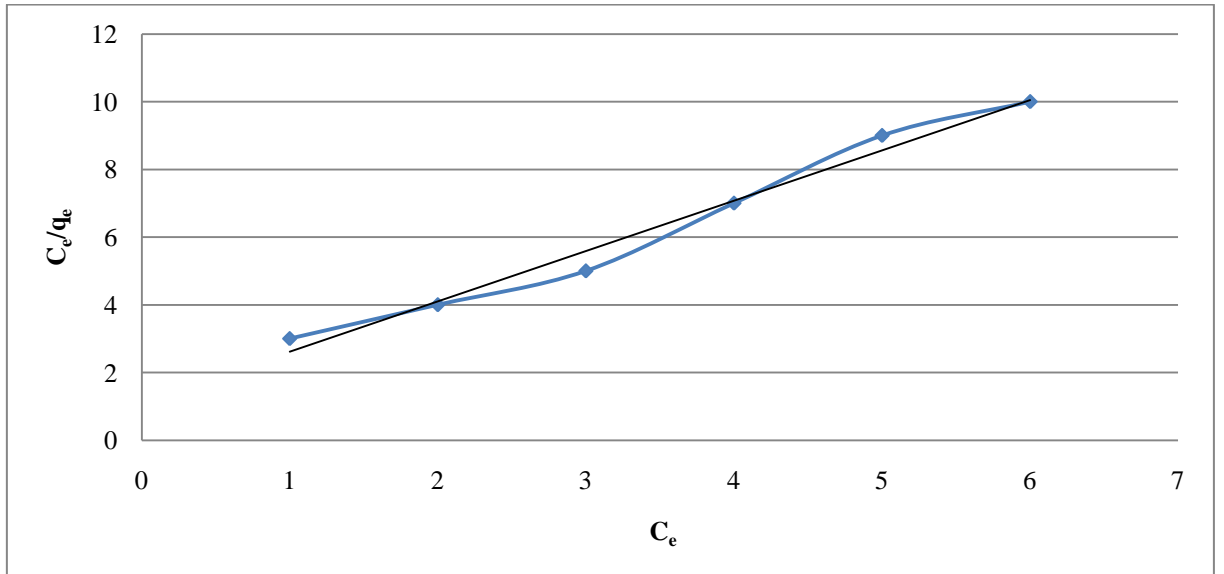
$$C_e/q_e = (1/(Q_0b)) + (C_e/Q_0) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada C_e denge konsantrasyonu, q_e birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını göstermektedir. Q_0 (mg/g) ve b (L/mg) Langmuir izoterminin adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı ile ilgili sabitleridir.

Bazı durumlarda adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L sabiti hesaplanır (Arslan, 2009).

$$R_L = (1/(1+bC_0)) \quad (2.4)$$

Burada, b Langmuir sabiti, C_0 başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir. Eğer R_L 0-1 arasında çıkarsa bu durum adsorpsiyonun elverişliliğine işaret eder.



Şekil 2.2 Langmuir izotermi

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2.5)$$

	R_L değerleri	İzoterm tipi
b (a_L) : Langmuir sabiti	$R_L > 1$	Elverişli olmayan
C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi	$R_L = 1$	Lineer
	$0 < R_L < 1$	Elverişli
	$R_L = 0$	Tersinmez

2.3.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Denklemi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklindedir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem,

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{c-1}{n_m C} * \frac{p}{p^0} \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bağlı denge basıncı p/p^0 yerine bağlı denge derişimi c/c^0 alınırsa çözültiden adsorpsiyon içinde kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05 < p/p^0 < 0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğimi ve kayması sırasıyla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden n_m tek tabaka kapasitesi ile c sabiti bulunur. Tek tabaka kapasitesi,

$$A = \left(\frac{v_m}{22400} \right) L a_m = n_m L a_m \quad (2.7)$$

eşitliğinde yerine konularak özgül yüzey alanına geçilir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti

$$c = \exp[(q_1 - q_L)/RT] \quad (2.8)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını, $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon ısısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda q_1 çok büyük olacak ve q_L sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca c sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denklemine göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/n_m$ olur (Yüksel, 2005)

2.3.4 Harkins-Jura İzotermi

Termodinamik yoldan türetilen Harkins-Jura denklemi;

$$\log (P/P^0) = B-C/v^2 \quad (2.9)$$

şeklindedir.

Burada, p/p^0 bağıl denge basıncında adsorplanan gazın 273,15 K ve 1 atm'deki hacmi v ile gösterilmiştir. $1/v^2$ değerine karşılık ($\log p/p^0$) grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Denklemden yer alan B ve C sabitleri sırasıyla bu eşitliğe göre çizilen doğrunun kayma ve eğiminden bulunur (Koroş, 2007)

2.3.5 De Boer-Lippens (BL) İzotermi

Adsorplayıcı katıların yüzey alanı tayininde adsorpsiyon tabaka kalınlığının bağıl denge basıncı ile değişiminden de yararlanılır ve gözeneklilik çeşitleri hakkında fikir edinilir. Bu amaçla adsorpsiyon tabakasının “ t ” kalınlığı ile p/p^0 bağıl basıncı arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Azotun normal kaynama sıcaklığı olan 77 K'deki adsorpsiyonunda, tek tabaka kalınlığı de Boer ve Lippens tarafından ;

$$t = 0,354 \frac{n}{n_m} = 0,354 \frac{v}{v_m} = 1,547 \frac{v}{A} = 10^3 \frac{v_A}{A} = 0,43 \left[\frac{-5}{\ln(p/p^0)} \right]^{1/3} \quad (2.10)$$

şeklinde verilmiştir (Yüksel, 2005).

2.3.6 Polanyi Denklemi

Bu kuram ile çok küçük gözenekliliğe sahip katıların özgül gözenek hacimleri belirlenebilir. Bu tür adsorplayıcıların, düşük p/p^0 değerlerinde bile buharları büyük bir hızla adsorpladıkları deneysel olarak bulunmuştur. Bu sayede buhar moleküllerinin, sırayla çok küçük gözenekleri doldurduğunu varsayan Polanyi, potansiyel kuramını ortaya koymuştur. Bu kurama göre gözenekleri dolduran buharın sıvı hale geldiği ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki

normal sıvının p^0 buhar basıncına eşit olduğu varsayılmıştır. Adsorpsiyonun p denge basıncı, gözeneklerdeki sıvı ile dengede olan buhar basıncına eşittir. Basıncı p denge basıncına eşit olan buhar fazından basıncı p^0 olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polanyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmıştır (Yüksel, 2005).

$$\varepsilon = \Delta G = R.T.\ln(p^0/p) \quad (2.11)$$

2.3.7 Kiselev Denklemi

En küçük mezo gözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezo gözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olanlara gözenek, çok tabakalı olarak kaplanmış olan gözeneklere ise kabuk adı verilmektedir. Katının bir gramı içinde bulunan porların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı A , korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı ise A_k ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon tabakası ile kaplanan gözeneklerin duvar yüzeylerinin alanı azaldığından dolayı A_k değeri A değerinden biraz daha küçük olacaktır.

Yoğunlaşma başladığında adsorpsiyon filmi ile buhar arasındaki ara yüz bozulmaya başlamakta ve kılcal yoğunlaşma sonlandığında tümüyle ortadan kalkmaktadır. Yoğunlaşma sırasında ortadan kalkan A_k alanı adsorpsiyon izoterminin kılcal yoğunlaşma bölgesinden yararlanılarak bulunabilmektedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta buhar basıncı p^0 olan yığın sıvıdan buhar basıncı p olan kılcal sıvıya d_n mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan serbest entalpi değişimi birbirine eşitlendikten sonra ele geçen diferansiyel denklemin belirli integral alınarak Kiselev denklemi aşağıdaki gibi bulunur.

$$dg = dnRT\ln(p/p^0) = \sigma dA_k \quad (2.12)$$

$$A_k = \frac{RT}{\sigma} \int_{n_k}^n \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) dn \quad (2.13)$$

Yoğunlaşma başladığında A_k değerinde olan özgül kor yüzeyi, kılcal yoğunlaşma tamamlandığında ortadan kalkmakta yani sıfır olmaktadır. Kiselev denklemiindeki σ sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini, n_k korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarını, n ise mezo gözenekler tümüyle dolana dek katıda tutunan maddenin toplam molar miktarını göstermektedir. Bu denklemdeki belirli integral grafiksel yoldan bulunur. Bu amaçla adsorpsiyon eğrisinden yararlanılarak $\ln(p/p^0) - n$ grafiği

çizildikten sonra n_k ve n sınırları arasında kalan eğrinin altındaki alan bulunur (Yüksel, 2005).

2.3.8 Hill İzotermi

Polimerler gibi moleküler yüzeylere sahip maddelerin gaz ya da buhar fazından adsorpsiyonu için türetilen Hill denklemi grafiği bir doğru vermek üzere

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln \frac{p}{p^0} = \ln k_1 + k_2 \theta \quad (2.14)$$

şeklinde yazılmaktadır. Buradaki $\theta = n/n_m$ örtülü yüzey kesrini, p/p^0 bağıl denge basıncını, k_1 ; adsorplayıcı ve adsorplanana bağlı ve değeri 0,008-0,45 arasında değişen bir sabiti, k_2 ise; adsorplayıcıya bağlı ve değeri 1,6-2,8 arasında değişen bir sabiti göstermektedir. Bağıl denge basıncı p/p^0 yerine c/c^0 alınarak aynı denklem çözümlenir adsorpsiyon için de kullanılabilir (Yüksel, 2005).

2.3.9 Temkin İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon için türetilen ve Slynin-Frumkin denklemine çok benzeyen Temkin eşitliği

$$q_e = (RT/b) \ln(K_T C_e) \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir.

Denklemin doğrusal hali; $q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$ şeklinde verilmiştir.

Burada $B_1 (RT/b)$, adsorpsiyon ısıyla ilişkili sabit, T sıcaklık (K), R gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), $K_T (L/mg)$ ise denge sabitidir (Amin, 2008).

2.3.10 Dubinin–Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin–Radushkevich modeli Langmuir modelinden daha geneldir. Çünkü homojen bir yüzey veya sabit bir adsorpsiyon potansiyeli varsayımına dayanmaz (Memon vd., 2007). Bu modele göre adsorpsiyon, adsorbat yüzeyindeki sabit bir hacim ya da adsorpsiyon alanında gerçekleşir (Akhtar vd., 2007). Dubinin–Radushkevich izoterminin lineer hali;

$$\ln q_e = \ln Q_s - B \epsilon^2 \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada $q_e (mg/g)$ birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını, $Q_s (mg/g)$ teorik tek tabaka doyma kapasitesini, ϵ polanyi potansiyelini göstermektedir ve aşağıdaki formülle hesaplanabilir. B ise denkleme ait sabittir.

$$\dot{\epsilon} = RT \ln (1 + (1/C_e)) \quad (2.17)$$

Burada T sıcaklık (K), R gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), C_e ise denge konsantrasyonunu ifade eder (Amin, 2008).

2.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Pseudo adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla literatürde sıklıkla kullanılan denklemlerden biridir. Birinci ve ikinci dereceden olmak üzere 2 farklı pseudo denklemi mevcuttur. Birinci dereceden pseudo denklemi bazı kaynaklarda Lagergren eşitliği olarak da geçmektedir. Bu eşitlik aşağıdaki formülle gösterilmektedir.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.18)$$

Burada, q_e denge durumunda, q_t (mg/g) herhangi bir t anında birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını ifade etmektedir. k₁ ise denkleme ait sabittir ve eğimden hesaplanır.

İkinci dereceden pseudo denklemi;

$$t/q_t = (1 / k_2 q_e^2) + (t / q_e) \quad (2.19)$$

Burada, k₂ denkleme ait sabittir. Eğer ikinci dereceden pseudo denklemi uygulanabiliyorsa t / q_t ile t arasındaki grafik lineer olmalıdır. Bu sayede k₂ ve q_e eğim ve kesim noktasından kolaylıkla hesaplanabilir (Arslan, 2009).

Birinci ve ikinci dereceden pseudo denklemleri difüzyon mekanizmasını açıklayamadığından difüzyon mekanizmasının açığa kavuşması için partikül içi difüzyon modeli kullanılmaktadır (Hameed ve Rahman, 2008).

Adsorbatın adsorban tarafından adsorplanma mekanizması birbirini takip eden üç adımda gerçekleşir. Bunlar; film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve partikül içi difüzyonudur. Bu üç adımdan en yavaş gerçekleşeni proses hızını da kontrol etmektedir. Kesikli sistemler için partikül içi difüzyon proses hızını belirlerken, sürekli sistemlerde film difüzyonu sistem hızını belirlemektedir (Amin, 2008). Partikül içi difüzyon modeli bazı kaynaklarda Morris–Weber eşitliği olarak da geçmektedir.

$$\text{Bu eşitlik, } q_t = k_i \cdot t^{0.5} + c \quad (2.20)$$

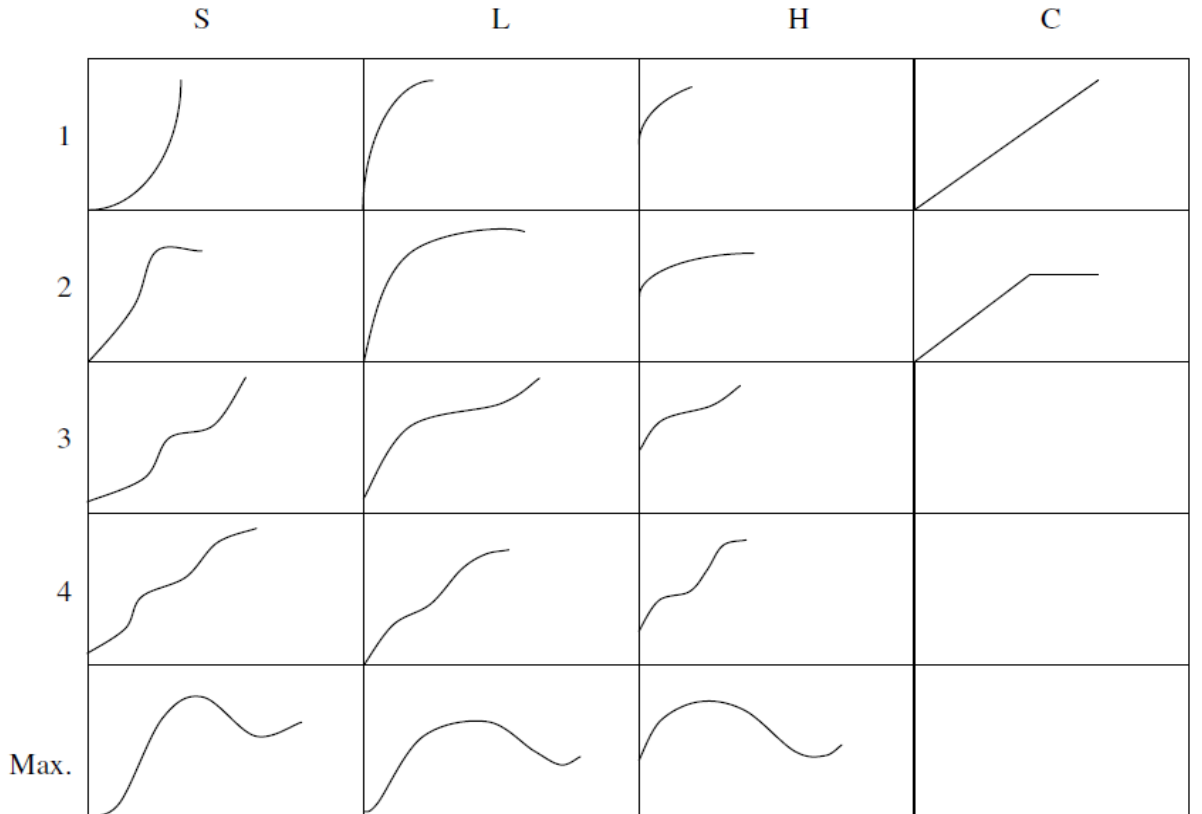
şeklinde gösterilir. Burada q_t t anında adsorplanan adsorbat derişimi, k_i partikül içi difüzyon katsayısı, c ise adsorpsiyon miktarını veren bir sabittir (Arslan, 2009).

2.5 Giles Sınıflandırması

Adsorpsiyon prosesi iki bitişik (komşu) fazın ara yüzeyinde madde birikimi esasına dayanmaktadır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasında çizilen grafikler adsorpsiyon izotermleri olarak adlandırılır. Çözücü çözünen adsorban sistemi adsorpsiyon mekanizması ile adsorpsiyon izoterminin şekli arasındaki ilişkisi Giles sınıflandırılması ile açıklanabilir. Giles (1960), adsorpsiyon izoterm eğrilerini; S, L, H ve C tipleri ve bunların alt grupları olmak üzere 4 kategoriye ayırarak incelemiştir.

Weber ve Miller 1989 yılındaki bir çalışmada, Giles sınıflandırmasını temel alarak 230 izoterm eğrisi incelemiş ve sonuçta çoğunluğun L tipine dahil olduğu görülmüştür. Bu araştırmada incelenen izotermelerin % 16'sı S tipi, % 64'ü L tipi, % 12 H tipi ve % 8'i C tipi olarak belirlenmiştir (Yaron vd., 1996).

S tipi adsorpsiyonda adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri adsorbat ve adsorban arasındaki çekim kuvvetine neredeyse eşittir. Bu durumda, birbirine bağlanarak birlikte bir yapı oluşturan adsorbat moleküllerinin yüzeydeki adsorpsiyonu tek başına bir adsorbat molekülünün adsorpsiyonundan kararlıdır.



Şekil 2.3 Giles Sınıflandırması (Özgen, 2004)

S tipinde izotermin başlangıç eğimi konsantrasyonla artar. Bunun nedeni birlikte adsorpsiyonda adsorbat molekülünün tutulduğu yüzey alanlarının artmasıdır. L ve H tipi adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban molekülleri arasında oldukça güçlü bir çekme kuvveti varken adsorbat moleküllerinin arasında çok zayıf bir çekme kuvveti vardır. H ve L tipinde adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine yüksek afinitesi söz konusudur.

L tipinde artan konsantrasyonla birlikte adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyinde boş alanlar bulması zorlaştığından başlangıç eğimi çözeltilerdeki madde konsantrasyonu ile sabit bir azalma gösterir. Çünkü L tipinde izoterm konsantrasyon eksenine konkavdır.

H tipi L tipi izotermin aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltilerde bile adsorban ile adsorbat arasında çok yüksek afinite görülmektedir. Bu izotermde başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorbat ile adsorban arasındaki yüksek afinite aralarındaki spesifik etkileşim veya Van Der Waals kuvvetleri ile oluşmaktadır (Özgen, 2004).

C tipinde izotermin eğimi maksimum adsorpsiyona kadar sabittir. Eğim konsantrasyona bağlı değildir. Bu adsorpsiyon için gerekli yüzeyin adsorplanan madde miktarıyla doğru orantılı olarak artmasından kaynaklanmaktadır.

Giles izotermelerinde, 1 numaralı alt grup adsorbat tek tabakasının henüz tamamlanmadığını, 2 ve 2'nin üzerindeki alt gruplardaki dönüm noktasının sonundaki düzlük, adsorbat tek tabakasının tamamlandığını, bunu takiben meydana gelen artış ikinci bir adsorbat tabakasının oluştuğunu (alt grup 3), ikinci tabakadan sonra oluşan düzlük ise bu tabakanın da tamamlandığını (alt grup 4) gösterir. Adsorpsiyon sırasında, üçüncü ya da üçün üzerinde adsorbat tabakalarının oluşup tamamlanmasıyla 5 ve 6 numaralı alt grup izotermine uygunluk düşünülebilir ancak pratikte böyle durumlara sık rastlanmamaktadır. İkinci adsorbat tabakası, adsorbat moleküllerinin, adsorban yüzeyinde kalan boşluklara diğer adsorbat moleküllerinin etkisiyle çekilmeleriyle oluşmaktadır (Özgen, 2004).

2.6 Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Adsorpsiyon özellikle atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, fena kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vb. yararlanır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Çözeltilerden adsorpsiyon ise, şeker endüstrisinde şekerin beyazlaştırılması ve birçok renkli maddenin boyalardan arıtılmasında kullanılmaktadır. Böylece bazı boyalar veya renkli maddelerin çözeltilerden ayrılarak elde

edilmesi de mümkündür. Adsorpsiyon ayrıca önemli bir analiz yöntemi olan kromatografik analizlerde kullanılır. Bir çözeltilerde veya gaz ortamında bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, nitel ve nicel analizi mümkün kılmaktadır. Bazı adsorbanlar bazı iyonları seçimli adsorplar. Yüzey aktif maddeler denen bazı maddeler deterjan, boya, yağlama endüstrisinde temizlik amacı ile kullanılmaktadır. Bu maddeler tercihli adsorpsiyon ile yüzey gerilimini küçültürler ve temizleme işine yardımcı olurlar (Şenvar, 1977).

Nükleer uygulamalarda da bazı radyonüklitlerin atıklardan ya da sulu çözeltilerden giderilmesinde, geri kazanılmasında, saflaştırılmasında ya da saklama amacıyla değişik adsorbanlar uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Uzun yarı ömürlü radyonüklitlerin ve uranyum-ötesi elementlerin selektif olarak ayrılmasında adsorbanlardan yaygın şekilde yararlanılmaktadır. Nükleer uygulamalarda kullanılmak üzere radyonüklitlere selektif adsorbanlar hazırlanmakta ya da doğal adsorbanlar kullanılmaktadır. Araştırmalar iyi kalitede ve pahalı olmayan adsorbanların saptanmasına yöneliktir (Talip, 2007).

3. PERLİT

Perlit, doğal olarak oluşan silis esaslı volkanik kayalara verilen bir isimdir. Perlit ismi bazı perlit tiplerinin kırıldığı zaman inci parlaklığında küçük küreler elde edilmesi nedeni ile inci anlamına gelen “perle” kelimesinden türetilmiştir.

Perlit, ısıyla genişleme özelliği olan, genişletildiğinde çok hafif ve gözenekli hale geçen bir kayadır. Dünyadaki 6,6 milyar tonluk görünür perlit rezervinin 4,5 milyar tonu ülkemizde bulunmaktadır (Sönmez, 2006). Perlit kelimesi hem ham perlit için hem de genişletilmiş perlit için kullanılmaktadır. Çeşitli perlit kayalarının renkleri ve yapıları birbirinden çok farklı olabilir. Bu bakımdan perlit göze tanımak oldukça zordur. Ham perlitin rengi saydam açık griden parlak siyaha kadar değişmekte olup, genişletildiğinde rengi tamamen beyazlaşır. Perlitte en önemli özellik % 2–6 oranında değişen içeriğindeki sudur ve bu su perlitin kararlılığını sağlamaktadır (Sönmez, 2006).

Ham perlit ve genişmiş perlit farklı fiziksel özellikler göstermektedir (Çizelge 3.1 ve 3.2). Genleşmiş perlit, gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu özelliğinden dolayı süzme yardımcı maddesi ve kimyasal maddeler için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ateşe karşı dayanıklı ve kimyasal olarak pasif bir malzemedir (Sönmez, 2006). Genleşmiş perlitin sanayide kullanımı A.B.D’de başlamış ve kısa sürede inşaat sanayinde hafifliğinden, ısı ve ses yalıtım özelliğinden dolayı aranan bir malzeme haline gelmiştir. Bu genişmiş perlit ısı ve ses izolasyonunda, binalarda sıva çatı kaplama ve katlar arası ses izolasyonunda, ziraatta seracılıkta ve fide yetiştirmede, refrakter malzeme imalatında, 32 kg / m³ ile 60 kg / m³ arasında genişleyen perlit ise öğütüldükten sonra sanayide filtre malzemesi olarak kullanılır (Sönmez, 2006).

3.1 Perlitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Perlit, % 90–97 cam, % 3–10 kristalleşmiş feldspat ve biotit içeren asidik bir volkanik kayadır. Perlit diğer volkanik camlardan ayıran en önemli özellik ise yumuşama sıcaklığı civarında ısıtıldığı zaman orijinal hacminin dört ile yirmi dört katına çıkabilmesidir. Bu genişleme ham perlitte % 2–6 arasında bulunan özsuya (kristal su) bağlıdır. Perlit 870 °C üzerinde hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman bünyesindeki öz suyun buharlaşması ile mısır taneleri gibi patlar ve ısıyla genişleyen perlit üzerinde sayısız gözenekler oluşur. İşte bu genişmiş perlit mükemmel bir ısı ve ses izolasyonu malzemesidir. Perlit, özel dokulu, iç yapısında belli oranda su içeren, asit bileşimli esas itibarıyla volkanik camdır. Fibrik yapılı değildir. Nitrat, sülfat, fosfor, ağır metal, radyoaktif element ve organik madde içermez. Dolayısıyla kimyasal olarak oldukça saftır (Çizelge 3.3). Ham olarak 2000 – 2100 kg / m³,

kırılmış elenmiş olarak 2200 – 2400 kg / m³ olan perlit, genleştikten sonra 32 kg / m³ ile 180 kg / m³ yoğunlukta üretilebilir.

Çizelge 3.1 Ham perlitin fiziksel özellikleri (Turp, 2004)

Renk	Gri, Siyah
Yumuşama noktası	800-1100 °C
Ergime noktası	1315-1390 °C
pH	6,6-8
Spesifik ısı	0,2 kcal.kg. ⁰ C
Özgül ağırlık	2,2-2,4 g/cm ³
Serbest nem	0,5
Ağırlık kaybı	% 0,5

Çizelge 3.2 Genleşmiş perlitin fiziksel özellikleri (Turp, 2004)

Renk	Beyaz
Ergime noktası	1300 °C
Spesifik Isı	0,2 kCal/kg ⁰ C
Özgül ağırlık	2,2-2,4 g/cm ³
Kaba yoğunluk	32-180 kg / m ³
Isıl iletkenliği	0,034-0,04 kcal.mh. °C
Ses yalıtkanlığı	18 dB (125 HZ `de)

Çizelge 3.3 Ham perlitin kimyasal bileşenleri, (Turp, 2004)

SiO₂	71-75	SO₃	0-0,2
AlO₃	12,5-18	FeO	0-0,1
NaO	2,9-4	Cr	0-0,1
K₂O	0,5-5	Ba	0-0,05
CaO	0,5-2	PbO	0-0,03
Fe₂O₃	0,1-1,5	NiO	Eser
M₂O	0,02-0,5	Cu	Eser
TiO₂	0,03-0,2	Be	Eser
H₂O	2-5	Serbest silis	0-0,2
MnO₂	0-0,1	Toplam klorürler	0-0,2

3.2 Perlit Üretimi

Perlit cevheri açık işletmecilik metodu ile üretilmekte ve kırma-öğütme-sınıflandırma işlemlerini takiben geliştirilmiş perlit elde edilmektedir. Genleştirilmiş perlitin üretiminde tüvanan cevher ocağa yakın bir yerde ilk kaba kırmadan geçirilip gerekli tane iriliğine getirilmesi ekonomik bulunmaktadır.

Perlitin hazırlanmasında dikkat edilecek hususlar aşağıda sunulmuştur.

- ✓ Olabildiği ölçüde perlit nodüllerine ayırmak ya da küp şeklinde taneler elde etmek,
- ✓ Fazla inceltmeden ve kabuk dokusunu bozmadan, perlit sadece gerekli tane iriliğine kadar kırma,
- ✓ İstenen tane boyuna ayırmak,
- ✓ Perlit genellikle kolayca kırılabilen iyi öğütülebilen bir kayadır. Ancak tane dağılımı kırma darbelerine bağlı olduğu için, kırıcı ve öğütücü seçimi özel dikkat gerektirmektedir.

Perlit hazırlama tesislerinde gerekli işlemler şöyle sıralanabilir;

- ✓ Ön öğütme
- ✓ Kurutma
- ✓ Öğütme
- ✓ İnce öğütme
- ✓ Eleme, sınıflandırma, boyutlama
- ✓ Depolama

Perlit ile ilgili talep alanları değişik boyutlara yöneldiğinden öğütmede esneklik önem taşımaktadır. Çeşitli kullanım yerlerinin gereklerine koşut olarak perlit talebinin genel olarak aşağıdaki gruplarda görece bir ağırlık taşıdığı söylenebilir.

- 0,05 mm; 0,3-1 mm; 0,3-1,6 mm; 0,3-2 mm (0,3 mm altındaki miktar max. % 8)
- 0,3-2 mm (0,3 mm altındaki miktar max. % 40)
- 0-0,4 mm; 0-1,2 mm (0,3 mm altındaki miktar max. % 10)
- 0,8-1,6 mm; 0-2,0 mm (0,3 mm altındaki miktar max. % 40)
- 0-0,4 mm; 0,4-1,2 mm; 1,2-2,0 mm.

Öğütülmüş, boyutlanmış ham perlit, cinsine göre 700 - 1200 °C arasında sıcaklığı olan bir ortama verildiğinde içindeki suyun buhar halinde çıkmasıyla çok kısa sürede mısır gibi

patlayarak hacmi 4-30 kat artar. Bu şekilde genişletilmiş perlit, çok gözenekli ve hafif camsı bir yapıya dönüşür.

400 °C ve kadar ön ısıtmaya tabi tutulmasıyla perlitteki suyun % 80-90'ı buharlaşır. Kalan % 1-1,5 luk kısım genişleme işlerinde eylemi olan aktif suyu meydana getirir. Genleşme 700-1200 °C de gerçekleşebilmektedir.

Perlitin genişletilmesinde başlıca dört faktörün rol oynadığı söylenebilir.

- ✓ Kullanılan perlitin cinsi
- ✓ Gerekli ısıtma süresi
- ✓ Tane iriliği
- ✓ Genleşme sıcaklığı

Perlit genişletme tesisleri, hammadde depolama, genişletme, ayırma ve paketleme olarak üç üniteden oluşmaktadır.

Perlitin cinsine ve istenen ürüne göre genişletme tesisinde kullanılacak fırının tipi değişmekle birlikte son yıllarda sabit, dikey fırınları kullanmaya yönelik bir eğilim vardır. Bu fırınlar mazot ya da gazla çalışmaktadır (Turp, 2004).



a) Genleşmemiş Perlit

b) Genleşmiş Perlit

Şekil 3.1 Genleşmemiş (a) ve genleşmiş (b) perlite örnek [3].

3.3 Perlitin Teknik Özellikleri

3.3.1 Gözeneklilik

Bu özellik, perlit taneciklerinde boşluk hacminin toplam tanecik hacmine oranının ortalaması olarak tanımlanır. Gözeneklilik perlite emicilik (absorptif) ve yüzeyde soğurma (adsorptif) özellikleri kazandırmakta ve bu nedenle bu özelliklerin gerekli olduğu uygulama alanlarında önem taşımaktadır. Su kirliliğini giderme çalışmaları ve ısı yalıtıcılığı aranan durumlarda su emicilik istenmemektedir. Bunun nedeni, gözeneklere dolan suyun ısı iletkenliğini artırması

olmaktadır. Bu durumda silikon veya bir maddeyle gözenekler pasifleştirilip perlit "hidrofobize" edilmektedir.

Perlitin gözenekli yapısı, başta süzme yardımcı maddesi olmak üzere, tarım, kimyasal maddeler için (ör: tarım savaş ilaçları, temizleyiciler) taşıyıcı olarak kullanılmasını sağlamaktadır [4].

3.3.2 Hafiflik

Bu özellik gözenekli bir yapıya sahip olmanın sonucu olarak belirlenmektedir. Tane büyüklüğü dağılımına ve genleşme oranına bağlı olarak genişletilmiş perlitin birim hacim ağırlıkları oldukça farklı değerlerde olabilmektedir. Hafiflik özellikle prefabrik yapı malzemesi üretiminde ve çeşitli dolgu maddeleri kullanımında perlit uygulamasını özendirici önemli bir nitelik olarak belirlemektedir [4].

3.3.3 Isı ve Ses Yalıtıcılık

Isı ve ses yalıtma özelliği, hafiflik gibi boşluklu (gözenekli) bir yapının sonucu olarak beliren bir özelliktir. Kuru perlit dolgusunun 24 °C'daki ısı iletkenlik hesap değeri, kuru birim hacim ağırlığına bağlı olarak, 32 kg/m³ birim hacim ağırlığında 0,04 W/m °C 'dan 180 kg/m³ birim hacim ağırlığında 0,055 W/m °C kadar farklılık göstermektedir. Aynı sıcaklıkta cam yününün 0,037 W/m °C ısı yalıtıcılığına sahip olduğunu söylemek perlitin yalıtımadaki mükemmelliğini belirlemeye yardımcı olacaktır.

Bu özelliğinden dolayı perlit çimento ve alçı gibi bağlayıcılarla sıva, yalıtım betonu yapımında kullanılmakta ve ucuzluk, yanmazlık, bakteriyel ayrışmaya sonsuz direnci özelliklerinden dolayı, diğer yalıtıcı malzemeler karşısında vazgeçilmez avantajlara sahip bulunmaktadır.

Ses emicilik ve ses yalıtma konusunda da perlit ve perlit ürünlerinin önemli özendiricilikleri vardır. 5 cm kalınlığındaki bir perlit gevşek dolgusu 13 dB düzeyinde ses yalıtımı sağlar. Bu değer aynı kalınlıktaki cam yünü için 12 dB, strafor için 13 dB'dir. Görüldüğü gibi perlit, ses geçirgenliğini önlemede, dolgusu alışılmış diğer malzemelere göre eşit performans vermenin dışında ucuzluk, dayanıklılık gibi özellikleriyle de üstünlük sağlayacak düzeydedir. Ayrıca büyük salonların perlitli sıvayla sıvanması duvarların ses özelliğini artırmakta, çınlamayı ve yankılanmayı ortadan kaldırarak akustik özelliklere önemli katkıda bulunmaktadır [4].

3.3.4 Kimyasal Pasiflik

Perlit kararlı kimyasal yapısı nedeniyle, kimyasal reaksiyonlara girmeyen ve suda çözünmeyen bir maddedir. Bu özelliğinden dolayı perlit çeşitli kimyasal maddelerle birlikte onları etkilemeden kullanılabilmekte, ayrıca fiziksel özellikleriyle de katkıda bulunmaktadır (Perlit yalnız derişik hidroklorik asitte çözünmektedir). Bu çerçevede perlit dolgu maddesi, kimyasal madde taşıyıcısı, süzme yardımcı malzemesi, yalıtım maddesi, vb. yerlerde kullanılmaktadır [4].

3.3.5 Yanmazlık

Anorganik bir yapıya sahip olan perlit, özellikle hafiflik ve yalıtıcılıkta kendisine rekabet edebilecek organik kökenli yapay malzemelere oranla yanmazlık üstünlüğüne sahiptir. Yanmazlık özelliği yanında, yüksek ısılarda uzun süre bozulmadan dayanabilme ve ısı yalıtıcılık özellikleri bulunduğundan, yangından zarar görmesi istenmeyen önemli yapı elemanlarının korunmasında kullanılır. Uygun detayda düzenlenen koruyucu perlit katmanları inorganik bir yapıya sahip olan perlit, özellikle hafiflik ve yalıtıcılıkta kendisine rekabet edebilecek organik kökenli yapay malzemelere oranla yanmazlık üstünlüğüne sahiptir. Yanmazlık özelliği yanında, yüksek ısılarda uzun süre bozulmadan dayanabilme ve ısı yalıtıcılık özellikleri bulunduğundan, yangından zarar görmesi istenmeyen önemli yapı elemanlarının korunmasında kullanılır [4].

3.4 Perlitin Kullanım Alanları

Ham perlitin uygulama alanları çok az ve sınırlı olmasına rağmen genişmiş perlitin uygulama alanı çok ve çeşitlidir. Esas olarak perlitin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Genleşmiş perlit ısıya dayanıklı mükemmel bir ısı ve ses izalatörü ve çok hafif bir malzemedir. Düşük termal iletkenliği, yüksek ses absorpsiyonu, düşük bulk yoğunluğu ve ateşe dayanıklılığından dolayı perlit karışımı sıvalar geleneksel sıvalar üzerine birçok avantaja sahiptir. Üretilen perlitin yarısından fazlası yapı endüstrisinde, özellikle yalıtım döşemeleri, sıvaları ve betonlarında, agregat olarak kullanılmaktadır. Kriyojenik uygulamalarda (çok düşük sıcaklıklarda) sıvılaştırılmış gaz için kullanılacak kapları izole etmede, perlit kullanılmaktadır. Genleşmiş perlit köklendirme ortamı ve toprak şartlandırıcısı olarak, ayrıca bitki öldürücü ilaç, böcek öldürücü ve kimyasal gübreler için bir taşıyıcı olarak ta kullanılmaktadır. Tam olarak boyutlandırılmış perlit gıda endüstrisinde su ve diğer sıvılar için süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Perlit genellikle % 70'den fazla silis içerdiğinden, adsorpsiyon özelliği gösterir; kimyasal açıdan birçok ortamda inert olduğu için bir çok proseste mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Genleşmiş

perlit boyada, cilalamada, plastiklerde, reçinelerde ve kauçuklarda, dolgu maddesi olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır.

4. PESTİSİT

Pestisitler; istenmeyen böcek, kemirgen, bitki, yosun ve diğer zararlıları önlemek için uygulanan ve çevre üzerinde olumsuz etkilere yol açabilecek maddelerdir. Daha açık bir ifadeyle pestisitler; bitki hastalıkları, zararlı böcekler ve yabancı otlar gibi tarımsal ürünlerin azalmasına neden olabilecek, çeşitli etmenlere karşı kullanılan kimyasal bileşiklerin hepsine birden verilen genel isimdir.

Pestisitlerde aranan en önemli özellik, zararlı hayvan ve organizmalara karşı çok toksik ve etkili olmasıdır. Bunun yanı sıra sıcakkanlılara, özellikle insanlara karşı az toksik veya zararsız olması istenmektedir. Ancak şimdiye kadar imal edilmiş ilaçlar içerisinde bu nitelikleri taşıyanlar çok azdır. Bu nedenle bitki koruma ilaçlarının genel bir kural olarak insanlar ve diğer bütün canlılara zehirli olacağı kabul edilmelidir (Toros, 1976).

İdeal bir pestisit; istenmeyen zararlıyı kontrol edebilmeli, seçici olmalı, ekolojik sistemde kaybolmalı ya da uygun ürünlere dönüşmeli, çevrede birikme ihtimali olmamalıdır. Ancak günümüzde kullanılan hiçbir pestisit yukarıda belirlenen ideal niteliklerin tümüne sahip değildir.

Çevresel etkilerinin güncellik kazanması sonucu çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle bazı pestisitler yasaklanmış ya da kullanımı sınırlandırılmıştır. Kalıcı pestisitlerin başlıca sakıncaları; yaygın kullanılmaları, çevrede bir ortamdan diğerine aktarılması ve biyolojik ve kimyasal bozunmaya karşı dirençli olmalarıdır (Uslu ve Türkman, 1987).

Zararlılara olan etkilerinin yanı sıra, insanlar tarafından ekonomik bir şekilde imal edilebilmeleri bu maddelerin geniş ölçüde kullanılmalarının sebeplerinden bir tanesi olmuştur. Bu tür kimyasal maddelerden on binlercesi formüle edilmiş, geliştirilmiş ve test edilerek kullanıma sunulmuştur. Günümüzde 900 çeşit kimyasal madde ve bunların 60 000 tür değişik formülasyonu geliştirilmiş ve zararlı ve hastalıklara karşı kullanılmaktadır (Atay, 2007).

4.1 Pestisitlerin Tarihçesi

İnsanların pestisitleri tanımaları yıllar öncesine uzanmaktadır. M.Ö. 1200 yılında kutsal sayılan bazı tuzların, fethedilen yerlerin küllerinin herbisit olarak kullanıldığı, M.Ö. 1000 yılında kükürdün insektisit ve fungusit özelliğinin keşfedildiği, M.Ö. 100 yılında Hellebore (Helleborus niger Helleborus orientalis ve Veratrum album) adlı bitkilerin fare, sıçan ve böceklerin kontrolü için kullanıldığı bilinmektedir. Arsenik M.S. 900 yılında Çinliler tarafından böceklere karşı, mineral yağ M.S. 1300 yılında develerde uyuz hastalığına karşı

kullanılmıştır. Tütün ekstraktlarının M.S. 1690'da temas insektisiti olarak, dumanlarının ise M.S. 1773'de fumigant olarak kullanıldığı literatürde yer almaktadır [5].

Tabii kaynaklı organik ve inorganik maddelerin bitki koruma alanında çeşitli zararlılara karşı kullanılmasına II. dünya savaşı öncesine kadar devam edilmiştir. Sentetik pestisitlerin devreye girişi ile bu maddelerin yoğun olarak kullanımına geçilmiştir. Kısa sürede etkili olan ve alternatifleri de pek bulunmayan bu sentetik pestisitlerden, ilk organik fosfatlı insektisit olan TEPP (tetra etil piroposfat) Bernard Shrader tarafından 1938'de, ilk organik klorlu insektisit olan DDT 1874'de sentezlenmiş ve Paul Muller tarafından 1939'da insektisit özelliği keşfedilmiştir [5].

Pestisitlere karşı ilk direnç olayı İsveç'te 1946 yılında DDT'ye karşı karasineklerde gözlenmiş; 1948'de ise aldrin ve dieldrin'in toprakta en fazla kalıcı özelliği sahip insektisitler olduğu açıklanmıştır. Bilindiği gibi, pestisitlerin tarım ürünlerinde bıraktığı kalıntı, hem ülkelerin dış ticaretleri, hem de insan, hayvan ve çevre sağlığı açısından ayrı bir önem arz etmektedir. Eğer uygulama anında yapılacak araştırmalar ve alınacak tedbirlerle bu kalıntıların insan ve çevreye zarar vermeyecek seviyelerde olmaları kontrol edilebilir ve sağlanabilirse emniyetli bir kullanım gerçekleştirilmiş olacaktır [5].

Özellikle 1970 yılında başlayan çevre koruma hareketlerinden sonra bütün dünyada pestisit kullanımının çok daha kontrollü yapıldığı, mevcut etkili maddelerin yeniden emniyetlilik testlerine alındığı ve bu değerlendirmeler sonucunda bazı pestisitlerin çeşitli ülkelere yasaklandığı, kısıtlandığı veya kontrollü bir şekilde kullanımının yapıldığı bilinmektedir.

1906 yılında çıkarılan "Federal Gıda Yasası" ve 1910'da çıkardığı "Federal İnsektisit Yasası" ile Amerika Birleşik Devletleri bu konuya hassasiyetle yaklaşan ülkelerin basında gelmektedir. 1970 yılında ABD'de kurulan EPA (Environmental Protection Agency) mevcut çalışmaların ışığı altında alkil civalıların kullanımdan kaldırılmasını ve ruhsatların iptalini onaylamıştır. Daha sonra DDT'nin bütün kullanımları 1973'de yasaklanmış, aldrin ve dieldrin 1975'de (termisitler hariç), çoğu civalılar ise 1976'da kullanımdan kaldırılmıştır.

EPA 1978 yılında kullanımı sınırlandırılmış veya yasaklanmış pestisitlerle ilgili ilk defa bir liste yayınlamış, 1979 yılında 2,4,5-T'nin kullanımı ise geçici olarak durdurulmuş ve EPA bu konu ile ilgili ikinci listesini 1985 yılında yayınlamıştır. EPA'nın bu yayınları ve uluslararası organizasyonların da konuya eğilmeleri sonucu pek çok ülke kendi ülke menfaatlerini de göz önüne alarak, ülkelerinde ruhsatlı bu pestisitleri yeniden değerlendirmişler ve yasaklama, kısıtlama yoluna gitmişlerdir [5].

4.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması

En yaygın sınıflandırma, hedef alınan hastalık etmeni organizma grubuna göre yapılanıdır. Pestisitlerin değişik yönlerden sınıflandırılması şöyle yapılabilir.

1. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre,
2. Kimyasal formüllerine göre,
3. Etki şekillerine göre,
4. Kullanım tekniğine göre,
5. İlacın fiziki haline göre (tozlar, çözeltiler, süspansiyonlar, uçucu katılar ve diğ.),
6. Zararlıının biyolojik durumuna göre,
7. Kontrol ettiği zararlıının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre,
8. Bileşimindeki etkili madde grubuna göre (TÇSV, 2003).

4.3 Pestisitlerin Çevreye Etkisi

4.3.1 Pestisitlerin Atmosfer Üzerine Etkileri

Pestisitlerin çevreye olan zararları hava yoluyla da olmaktadır. Buharlaşılabilmek özelliğine sahip bazı pestisitler, soluduğumuz havayı kirletebilmektedir. Etkili maddenin buharlaşabilir olması, yoğun ilaç kullanılan alanların çevresindeki yerleşim yerlerindeki tüm canlılar üzerinde zararlı etkiler meydana getirmektedir. Örneğin; 1989 yılında Amerika'da yapılan bir araştırmaya göre yerleşim merkezlerinde atrasin, parathoinmethyl, molinate, malathion ve thiobencarb gibi etkili maddelerin bulunduğu kaydedilmiştir (TÇSV, 2003).

4.3.2 Pestisitlerin Toprak Üzerine Etkisi

Bitki hastalıkları ve zararlılarına karşı kullanılan pestisitler yağmur, rüzgâr gibi çeşitli etkenlerle toprağa dolaylı yollarla ulaşabilmektedir. Topraktaki zararlı böceklerle, nematodlara ve tohum ilaçlamaları sırasında tohuma uygulanan pestisitler doğrudan toprağa karışmaktadır.

Bu şekilde toprakta devamlı birikim halinde olan pestisitler, tüketilen ürünler aracılığı ile insana, evcil hayvanlara ve yaban hayatına ulaşarak çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Toprağa doğrudan doğruya veya dolaylı olarak intikal eden bu ilaçlar toprakta yıkanma, parçalanma, buharlaşma, tutulma gibi bir takım olaylara maruz olmaktadır.

Toprakta pestisitlerin hareketi difüzyon ve su yolu ile olmaktadır. Difüzyonla hareket daha çok gaz halinde toprağa uygulanan pestisit türleri (fumigantlar) için geçerlidir. Su ile hareket ise bu grup haricindeki diğer bütün pestisitler için geçerlidir. Ortamda hiç su yoksa veya çok az su varsa pestisit toprağa temas ettiği yerde kalmaktadır. Su fazla ancak toprak suya doygun değilse hareket yerçekimi doğrultusunun dikine olmaktadır. Nemli ve kuru koşulların birbirini takip etmesi halinde; nemli koşullarda biraz hareket eden pestisit kuru koşullarda kapilarite ile toprak yüzeyine çıkmakta ve buhar basıncına bağlı olarak az veya çok buharlaşma ile kaybolmaktadır. Ancak su ile hareket etmeyen bütün pestisitler kolloidler tarafından tutulmaktadır (Sayın, 1988).

Toprağa değişik yollarla ulaşan pestisitler, topraktaki faydalı mikroorganizmaların faaliyetini engellemekte, bunların kısmen veya tamamen yok olmasına ya da belirli sürelerle aktivitelerini kaybetmelerine sebep olmaktadır.

4.3.3 Pestisitlerin Su Üzerine Etkisi

Pestisit kalıntılarının suya geçerek burada yaşayan canlılar üzerine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir. Pestisitlerin su eko sistemine ulaşmaları değişik yollarla olmaktadır. Örneğin, drenaj ve sulama kanalları içindeki ve çevresindeki yabancı otlara veya sivrisinek gibi vektör böceklere karşı yapılan mücadele esnasında doğrudan yapılan pestisit uygulamalarıyla sulara çeşitli pestisitler karışmaktadır. Pestisit kullanılmış alanlardaki kalıntıların, yağmur suları ile yeraltı sularına ve akarsulara karışması yoluyla da çeşitli pestisitler, bitki ve böceklere ulaşmaktadır. Ayrıca, havadaki ilaç zerrecilerinin rüzgârla sulara taşınması veya pestisit üretimi yapan fabrikaların durgun veya akarsulara boşaltılması sonucu denizler de pestisitlerle kirlenmektedir. Buna ek olarak, uygulama araçlarının ve boş ambalaj kaplarının yıkama temizlenmesi sırasında da pestisit artıkları sulara karışmaktadır.

Bir su eko sistemine ulaşan pestisit su içinde dağılışı, ilacın stabilitesine, formülasyonuna ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı organik pestisitlerin suda erime ve homojen şekilde dağılma özelliği çok yüksektir. Genelde böcekler ve karada yaşayan diğer canlılar üzerinde yüksek dozda etkisi olan bir pestisit, su ürünleri için çok düşük dozlarda bile öldürücü olabilmektedir. İçme ve sulama suyu sağlayan baraj göllerindeki sulara çeşitli pestisitlerin değişik konsantrasyonlarda bulaşması, evcil ve yaban hayvanlarının sağlığı bakımından beklenmeyen tehlikeler yaratabilir (Atay, 2007).

Pestisitler bir alana uygulandıklarında bir dizi sürece tabidirler. Pestisitler bitkiler, böcekler veya mikroorganizma canlılar tarafından alınabilir, buharlaşabilir, sürüklenebilir ya da toprak parçacıklarının yüzeyinde adsorbe edilebilir ve sulama veya yağmur suyunda eriyebilir.

Yıkama yoluyla da pestisitler yeraltı sularına ulaşabilir. Yeraltı sularında bulunabilen pestisitler biyolojik ve fiziksel özelliklerine göre farklılık gösterirler. Örneğin, son derece yüksek buharlaşma özelliğine sahip fumigantlar aynı zamanda suda çok yüksek oran da çözünürler. Toprakta çok hareketli olan bu özelliktekiler toprak altına uygulandıkları için aşağı doğru taşınırlar. Ülkemizde 1997 yılında etkili madde olarak 1 322 345 kg fumigant özellikteki pestisit kullanılırken bu miktar 1998 yılında % 64 oranında artarak 2 175 969 kg olmuştur (Atay, 2007).

Eriyicilik, belirli sıcaklık ve pH değerinde bir pestisitinin suda ana molekülüne dönüşümüdür ve K_{SP} ile ifade edilir. Su toprak içinde hareket ederken beraberinde erimiş kimyasalları da taşır. Bu olaya yıkama adı verilir. Suda eriyicilik değeri ne derece yüksek ise pestisit suda o derece fazla çözünür. Suda çözünürlüğü düşük olan pestisitlerin yeraltı suyunu kirletme riski daha fazladır. Buharlaşma, pestisiti oluşturan ana molekülün buhar formuna dönüşmesidir ve VP ile ifade edilir. Sıvı haldeki bir pestisitinin hava ile teması durumunda ne kadar hızlı buharlaşacağını tanımlamak için kullanılır. Fumigantlar yüksek buharlaşma yeteneğine sahip olan pestisitlerdir. Buharlaşma yeteneği düşük olan pestisitlerin yer altı sularına geçme olasılığı daha fazladır (Atay, 2007).

4.4 Türkiye’de ve Dünya’da Pestisit Kullanımı

Türkiye’de tarım ilaçları kullanımına II. Dünya savaşından sonra başlanmış olup, birim alana düşen pestisit miktarı gelişmiş ülkelere göre çok düşük düzeyde kalmaktadır. Ülkemizde pestisit tüketiminin yaklaşık % 70’i Marmara, Akdeniz ve Ege sahil kuşağındaki illerimizde kullanılmaktadır (Arslan, 2009).

Ülkemizde hektar başına düşen pestisit miktarı 0,5 kg. iken bu miktar Avrupa ülkelerinde çok daha fazladır. Bu oran Hollanda’da 35 misli, Almanya’da 9 misli, ABD ve Japonya’da 15 mislidir.

Türkiye’de pestisit gruplarına göre tarım ilaçları kullanımına (tüketimine) bakıldığında en önemli grubun yüzde 39 ile insektisitler olduğu, bunu yüzde 23 ile fungusitlerin izlediği ve herbisitlerin payının yüzde 24 olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1’te Türkiye’de ruhsatlı tarım ilaçlarının dağılımı görülmektedir. Çizelgede de görüleceği gibi en büyük pay %34,42 ile insektisitlere aittir (Arslan, 2009).

Türkiye’de tarım ilacı kullanımı yıllık 30 bin -35 bin ton arasında değişmektedir. Teknolojik ilerlemeler ve çevre korumacı görüşlerin değer kazanması sonucu daha düşük dozda etkili sıvı, ıslanabilir toz, suda dağılılabılır granül formülasyonlu ilaçların kullanımı giderek

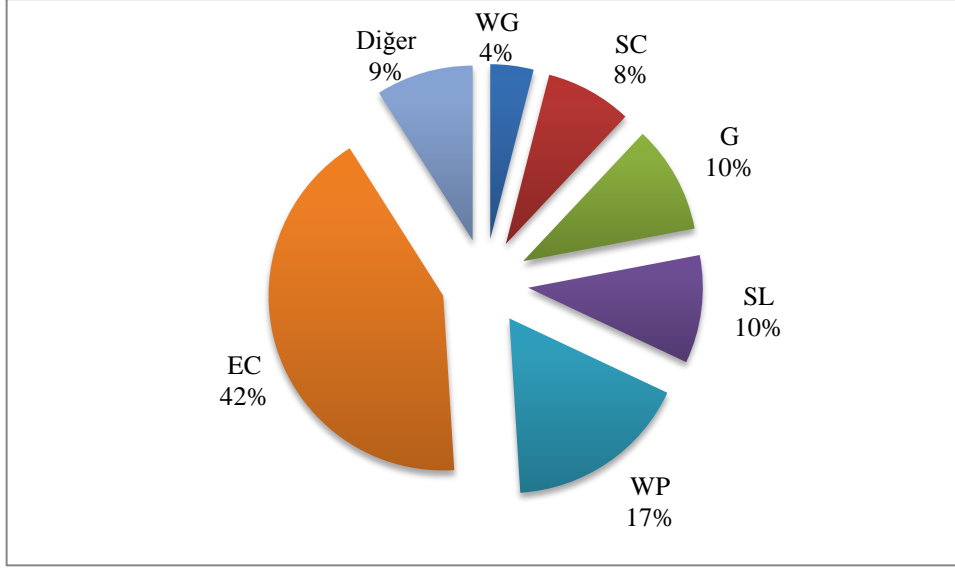
artmaktadır. Konuya mali olarak bakıldığında ise 1998 yılında kullanılan tarım ilaçlarının toplam değeri 245 milyon doları bulmaktadır.

Çizelge 4.1 Türkiye’de ruhsatlı tarım ilaçlarının dağılımı (Özmen vd., 2006)

Etki Grubu	Miktar	Yüzde
İnsektisitler	1140	34,42
Akarisitler	192	5,8
Kış mücadale ilaçları ve yazlık yağlar	37	1,12
Fumigantlar, nemasitler ve toprak	110	3,32
Rodansisitler ve mollusisitler	28	0,8
Fungusitler	915	27,62
Herbisitler	582	17,57
Diğerleri	308	9,35
TOPLAM	3312	100

Dünyada toplam pestisit üretimi 2,6 milyon ton civarında olup yıllık satış tutarı 2002 yılında 26,5 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir. Pestisit gruplarına göre tarım ilaçları kullanımına bakıldığında herbisitler tarım ilaçları içinde % 45’lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu % 29 ile insektisitler izlemekte, fungusitlerin % 20’lik bir payı bulunmaktadır. Herbisitler ve insektisitler toplam pestisit kullanımının % 70’in üstündeki bir bölümünü kapsamaktadır. Diğer pestisit grupları ise % 6’lık bir paya sahiptir (Arslan, 2009).

Formülasyonlarına göre pestisit kullanımına bakıldığında EC (emülsiyon konsantre) formülasyonlu sıvı ilaçların en büyük kullanım alanına sahip olduğu görülmektedir. Bu arada WP (ıslanabilir toz) formülasyonlu ilaçların giderek yerlerini suda dağılılabir granül ve akıcı sıvı formülasyonlara bıraktığı görülmektedir (Şekil 4.1).

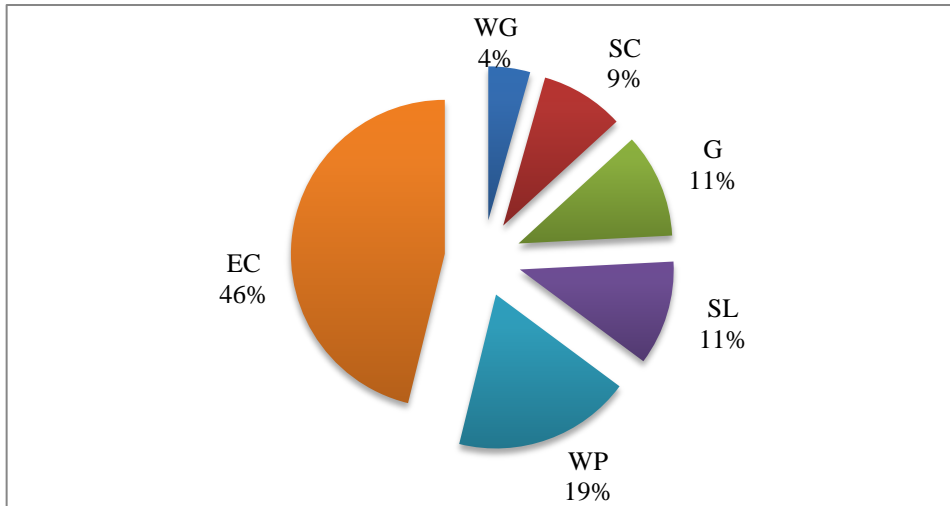


Şekil 4.1 Dünyada formülasyonlarına göre pestisit kullanımı (Özmen vd., 2006)

Dünya pestisit üretiminin tamamına yakını Batı avrupa ülkeleri ve ABD tarafından gerçekleştirilmektedir. Batı avrupa pazarının 1998-2004 yılları arasında % 4,6'lık bir değerle gelişeceği tahmin edilmektedir. Batı avrupa ülkeleri kendi ruhsatladıkları yeni ve pahalı ilaçları bu pazara sunacaklardır. 2003 yılında Batı avrupa'da en çok kullanılan pestisit grubu % 46 ile yabancı ot ilaçlarıdır. Bunu % 31 ile fungusitler izlemektedir.

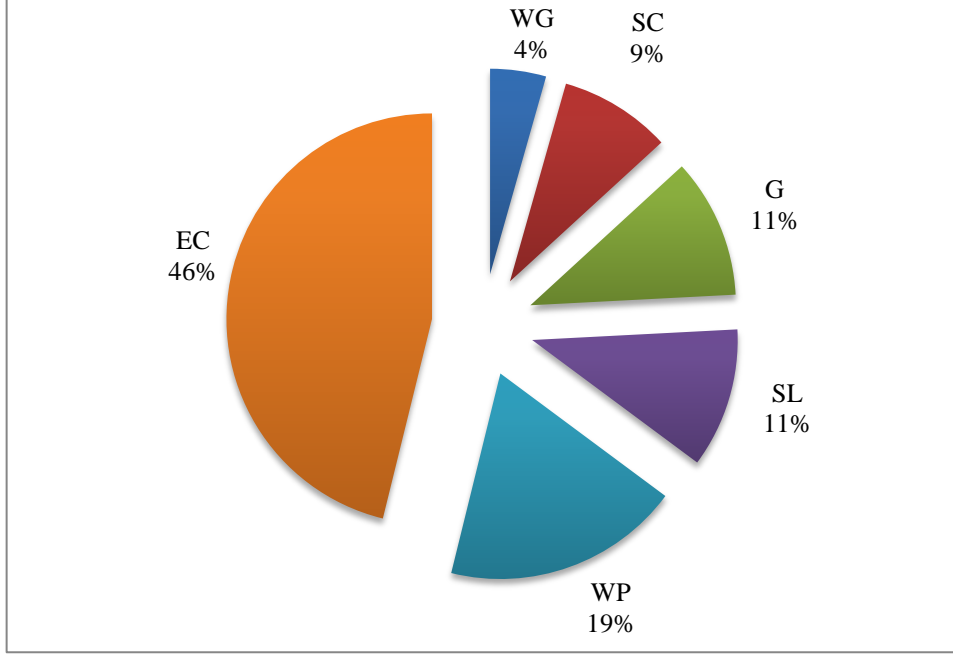
Biopestisitlerin kullanımı da özellikle Almanya'da yeşiller hareketi ve büyük araştırma geliştirme programlarının desteklenmesi ile artmaktadır. Batı avrupa pazarında sırasıyla Sygenta ve Bayer firmaları birbirini izlemekte ve bu pazarın 1/3'ünden fazlasını ellerinde bulundurmaktadır (Arslan, 2009).

2003 yılı verilerine göre dünya genelindeki toplam pestisit kullanımı oranları Şekil 4.2'te görülmektedir.



Şekil 4.2 Dünya genelinde pestisit kullanımı (Özmen vd., 2006)

2003 yılı verilerine göre dünyada yetiştirilen ürünlere göre pestisit pazarına bakıldığında ise en önemli ürün gruplarının meyve ve sebze (% 28,7) ve hububat (% 16) olduğu görülmektedir. Ayrıca çeltik (% 9,9), mısır (% 10,4) ve pamuk (% 8,6) da önemli ürün grupları olarak dikkati çekmektedir (Şekil 4.3) (Arslan, 2009).



Şekil 4.3 Ürünlere göre dünyada pestisit kullanımı (Özmen vd., 2006)

5. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Doğan (2001) perlit üzerine metil menekşesinin adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri, metil menekşesinin 50 ml sulu çözeltisinin 0,5 gr perlit örneği ile farklı sıcaklık ve pH larda arzu edilen konsantrasyonlarda 1 saat çalkalanmasıyla yapılmıştır. Çözelti pH'ı ve sıcaklığının incelendiği deneyler dışında tüm adsorpsiyon deneyleri pH=11`de ve 30 °C de yapılmıştır. Yapılan deneylerde incelenen özelliklere göre adsorplanan miktarlarda farklılıklar meydana gelmiştir. Mesela genleşmemiş perlit için metil menekşesinin adsorplanmış miktarı, genleşmiş perlit için olandan daha büyüktür. Asit aktivasyonunda ise adsorplanan miktar H₂SO₄ ün konsantrasyonu ile hafif bir şekilde azalmıştır. Kinetik çalışmalar adsorpsiyonun birinci mertebe olduğunu göstermektedir. Son olarak sıcaklıkla perlit adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmektedir. Bunun nedeni de sıcaklıkla boyar madde iyonlarının hareketindeki bir artmanın sonucu olabilir.

Doğan ve Alkan (2001) Cu⁺² `nin perlit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları bir çalışmada, sırasıyla sıcaklık, pH ve iyonik şiddetin değişen şartlarının incelendiği denemeler yapmışlardır. Diğer denemeler 30 °C de ve pH= 6.1`de gerçekleştirilmiş ve sabit iyon şiddetinde (0,2 M NaCl) Cu⁺² (CuCl₂.2H₂O) çözeltilerinin değişen uygun miktarları ile 0,5 gr perlit örneğinin 100 ml`lik kaplarda çalkalanmasıyla yapılmıştır. Perlit H₂SO₄ ile aktive edilmiştir. Genleşmemiş perlit için Cu⁺² iyonlarının adsorplanmış miktarı genleşmiş perlit için elde edilenden daha büyüktür. Reaksiyon verileri Langmuir izotermini temsil etmektedir. Asit konsantrasyonunun artması adsorplananan miktarın azalmasını sağlamıştır. Katı yüzeylerdeki adsorpsiyon çözeltiden safsızlıkların ve çok sayıda eser elementin giderimi için kullanılmıştır. Çözeltideki iyon şiddetini artırma Cu⁺² iyonlarının adsorpsiyonunda azalmaya sebep olmuştur. Sıcaklık artışı ile Cu⁺² iyonlarının adsorpsiyonunda hafif bir azalma görülmüştür.

Demirbaş (2001) viktorya mavisinin perlit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, viktorya mavisinin 50 mL sulu çözeltisinin 0,5 g perlit örneği ile farklı sıcaklık, pH ve iyon şiddetinde arzu edilen konsantrasyonlarda 1 saat çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Genleşmemiş ve genleşmiş perlit örneklerinin Infrared spektrumu, hidroksil grupların miktarının genleşmemiş perlitten genleşmiş perlitin üretimi sırasında azaldığını göstermektedir. Genleşmiş perlit, genleşmemiş perlitten daha büyük kation değişim kapasitesine, zeta potansiyeline ve spesifik yüzey alanına sahip olmasına rağmen perlitin genleşmesi sırasında, adsorpsiyon için esas etkili noktalar olan hidroksil grupların miktarındaki azalmanın, adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya sebep olduğu düşünülmüştür. Çözeltinin iyon şiddetindeki artma perlit yüzeyinde viktorya mavisinin moleküllerinin adsorpsiyonunda azalmaya sebep olmuştur. Viktorya mavisinin için perlitin

adsorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisini incelemek için, deneyler farklı çözelti pH değerleri (3 - 6) kullanılarak yapılmış ve perlit üzerine viktorya mavisinin adsorplanmış miktarının yüksek pH'da daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sönmez (2006) sulu çözeltilerden kadmiyum giderimi için perlitin kullanımı üzerine çalışma yapılmıştır. Çalışmada, adsorpsiyon prosesi üzerine pH ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Kesikli pH çalışmalarında perlit ile kadmiyum adsorpsiyonunun pH 3 ile 10 aralığında değiştiğinde kadmiyum adsorpsiyon veriminin 0'dan % 90'a arttığı görülmüş ve adsorpsiyon için optimum pH 6 olarak bulunmuştur. Çalışmalardan, sulu çözeltilerdeki kadmiyum giderimi için perlitin potansiyel bir adsorban olarak düşünülebileceği sonucuna varılmıştır.

Mehmet Uğurlu (2003) yılında yaptığı bir çalışmada, adsorpsiyon yöntemini kullanarak, kâğıt endüstrisi atık sularında kirliliğe ve zehirliliğe neden olan fenolik ve lignin bileşiklerinin giderim oranları ile atık suyun bulanıklık değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Deneylerde adsorban olarak 105 °C'de aktive edilmiş perlit kullanılmıştır. Adsorpsiyon süresi, tane boyutu, sıcaklık, katı / sıvı oranı ve pH'nın etkisi parametre olarak seçilmiştir. Bu şartlarda, fenolde % 59, ligninde % 46 oranında giderim sağlanırken bulanıklığın 79,6 mg/l'den 23,5 mg/l'ye düştüğü görülmüştür.

Mahir Alkan ve arkadaşlarının (2005) yılında yaptıkları bir çalışmada sıcaklık, pH ve iyonik kuvvetin bir fonksiyonu olarak setil trimetil amonyum bromür (CTAB) sulu çözeltilerinde genleşmiş ve genleşmemiş perlitin adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Genleşmemiş perlitin genleşmiş perlite göre CTAB adsorpsiyonunun daha fazla olduğu görülmüştür. Genleşmiş ve genleşmemiş perlitlerin her ikisinde desorpsiyon kapasitesinin artan pH ve azalan sıcaklıkla arttığı bulunmuştur. Perlit yüzeyi ile CTAB arasındaki etkileşimin fiziksel bir etkileşim olduğu ve adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir proses olduğu sonucuna varılmıştır.

B. Koumanova ve arkadaşları (2002) sulu çözeltilerden p-klorofenol (p-CP)'ün bentonit ve perlit ile adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Bentonit ve perlit ile p-chlorophenol adsorpsiyon kapasitelerini saptamak için, çeşitli konsantrasyonlardaki (1-50 mg / dm⁻³) çözeltiler belirli miktarlardaki adsorbanlar ile karıştırılmıştır. Standart tank şeklinde kesikli adsorpsiyon tankı kullanılarak farklı temas sürelerinde deneyler yapılarak başlangıç p-klorofenol konsantrasyonunun ve adsorban kütesinin etkisi belirlenmiştir. Hızlı adsorpsiyon çoğu deneyde başlangıçtan 20–30 dakika sonra gözlenmiştir. Bu süreden sonra ise sıvı fazdaki p-chlorophenol konsantrasyonu sabit kalmıştır. Bentonit ve perlit üzerindeki p-klorofenol

adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Denemeler farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde incelenmişlerdir. Yapılan kesikli adsorpsiyon denemeleri reaksiyonun 600 dakikada dengeye geldiğini göstermektedir. Reaksiyon denklemi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini iyi bir şekilde temsil etmektedir. Tek tabaka kapasiteleri bentonit ve perlit için 10,63 mg/g ve 5,84 mg/g olarak bulunmuştur.

Turp ve arkadaşları (2004) yeni teknolojik yöntemle atık bor bileşiklerinden borun arıtılması üzerine çalışma yapılmıştır. Gelişmiş ülkelerde bor ürünleri başlıca uzay, savaş, nükleer endüstrilerde kullanılmasına rağmen ülkemizde böyle kıymetli bir hammaddenin önemli bir kısmı atık olarak atılmaktadır. Dünyada, bor rezervinin % 63'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Gölette depolanan endüstriyel borlu su, yeraltına sızarak yararlı olan yeraltı ve yer üstü suları kirletmektedir. Bu çalışmada, borlu atık sudan bor elementini adsorplamak amacıyla çeşme suyuna belli oranlarda borik asit ilave edilerek yapay bir borlu atık su oluşturulmuş, belli devirde karıştırılmış ve belli oranda adsorplayıcı madde olarak perlit atılmıştır. Sonuçlar doğrultusunda boraks işletmesinden kaynaklanan atık borlu sulardan bor elementi perlit ile adsorplanarak, borlu atık sulardan bor elementi arıtılmıştır.

Talip (2007) geliştirilmiş perlit üzerine sulu çözeltiden toryum adsorpsiyonu üzerine denemeler yapmıştır. Çözelti pH'leri NH_3 ve HNO_3 çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve çözeltinin pH'si ayarlandıktan sonra adsorpsiyon denemeleri; 0,1 g perlit örnekleri 10 mL toryum çözeltileri ile 20 mL'lik tüplerde gerçekleştirilmiştir. Yapılan parametre incelemeleri sonucu, çözelti pH'si ve konsantrasyonunun toryumun geliştirilmiş perlit üzerine adsorpsiyonunu büyük oranda etkilediği, sıcaklığın ise çok önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Belirlenen optimum koşullarda yapılan dört denemenin sonucunda, toryumun sulu çözeltilerden doğal bir materyal olan geliştirilmiş perlit üzerine adsorpsiyonunda % $84,42 \pm 3,85$ Th adsorpsiyon verimi değerine ulaşılmıştır (Talip, 2007).

N.Tekin ve arkadaşları (2010) sepiyolit üzerine poliakrilamidin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Denemelerde sepiyolit kalsinasyon sıcaklığı, pH, konsantrasyon ve sıcaklık gibi etkilerin deneylerde etkisini gözlemlemişlerdir. Çözeltilerin pH aralığı 5,5-11 sıcaklığı 25-55 °C konsantrasyon ise 0-0,1 mol/L arasındadır. Sepiyolit 200 °C kalsine edildiğinde diğer kavrulmuş örneklere nazaran daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Çeşitli izoterm modelleri arasında Langmuir modeli sistemi daha iyi temsil etmektedir. Adsorpsiyon çözeltilerinin zeta potansiyeli pH ile değişmektedir. Sıcaklığın 25 °C den 55 °C ye artışı adsorpsiyonu olumlu etkilemektedir.

Rafatullah ve arkadaşları (2010) düşük maliyetli adsorbanlar üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu ile ilgili bir derleme çalışması yapmışlardır. Metilen mavisi tekstil, kağıt, ve diğer endüstrilere de yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyar maddelerin gideriminde biyolojik arıtma ile beraber aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu derleme yazısında zirai atıklar, endüstriyel katı atıklar, biyokütle, kil mineralleri ve zeolitler gibi düşük maliyetli adsorbanların kullanımları ile ilgili çalışılmıştır. Bu adsorbanlar düşük maliyetleri yanında yüksek adsorplama kapasiteleri ile oldukça çevre dostu malzemelerdir.

Bhattacharyya ve arkadaşları (2007) yapılan denemelerde pH, ağır metal konsantrasyonu, kil miktarı, temas zamanı ve sıcaklık gibi parametrelerin reaksiyon koşullarına etkisini incelenmiştir. Montmorillonit H_2SO_4 ile aktive edildikten sonra denemelerde kullanılmıştır. Maksimum tek tabaka kapasitesi asit aktiviteli monomorillonitte Langmuir izotermlerinden Cd(II) için 33,2 mg/g, Co(II) için 29,7 mg/g, Cu(II) için 32,3 mg/g, olarak bulunmuştur. Yapılan termodinamik incelemeler adsorpsiyon reaksiyonunun Ni(II) için ekzotermik ve Cd(II) ve Cu(II) için endotermik olarak ilerlediği bulunmuştur.

Aksu ve Kabasakal (2004) kesikli sistemde sulu çözeltilerden 2,4-D adsorpsiyonunu inceleyen çalışma yapmışlardır. Çalışmada pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. 45 °C ve pH = 2'de en yüksek giderim sağlanmış olup adsorpsiyon kapasitesi 518 mg/g olarak tespit edilmiştir (başlangıç konsantrasyonu 600 mg/l). Denge verilerine Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan izoterm modelleri uygulanmıştır. Sonuçta denge verilerinin Freundlich ve Koble-Corrigan izotermiyle daha iyi temsil edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizması ve hız belirleme adımlarının incelenmesi amacıyla bazı basit kütle transferi ve kinetik modelleri uygulanmıştır. Partikül içi difüzyonu kadar tabaka (katman) difüzyonunun da adsorpsiyonda önemli rol oynadığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin çalışılan tüm sıcaklık değerleri için pseudo I. dereceden kinetik modeline daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi (EA) hesaplanmış ve 8.46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Hameed ve arkadaşları (2008) sulu çözeltilerden 2,4,6-triklorofenol (TCP) giderimini çalışmışlardır. Kesikli adsorpsiyon çalışmasında başlangıç konsantrasyonu, karıştırma zamanı, pH gibi faktörlerin verime etkileri incelenmiştir. Elde edilen denge verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson izoterm modelleri uygulanmıştır. Deneysel verileri Langmuir izotermi, adsorpsiyon kinetiğini pseudo II. dereceden denklemi daha iyi temsil etmektedir. Adsorpsiyon prosesinde kütle transfer etkileri partikül içi difüzyon modeli

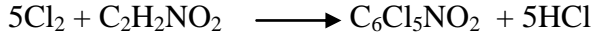
ile açıklanmıştır. Asidik ortamın adsorpsiyon kapasitesini olumlu etkilediği (pH = 2) ve elde edilen adsorbanın TCP gideriminde oldukça etkili olduğu görülmüştür.

Zhang ve arkadaşları (2009) PCNB nin mezogözenekli silis (HMS) üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışma yapmışlardır. Yapılan denemelerde PCNB HMS üzerine çabuk adsorbe olmuş ve 1 dakikanın biraz üzerinde dengeye geldiği görülmüştür. Denge verilerine bakarak adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermelerinin daha iyi temsil ettiği görülmüştür. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde etkisini incelemek için 288 K ile 208 K arasında çalışılmış ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmüştür. Konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine etkilerini incelemek için sırasıyla 0,2, 1 ve 8 mg /L konsantrasyonlarda denemeler yapılmış ve yüksek konsantrasyonda adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Son olarak 2 mg/L PCNB ile hazırlanan çözeltilerden pH etkisini incelemek amacıyla 2-11 pH aralığında çalışılmış ve adsorpsiyon veriminin % 90 dan % 78 düştüğü görülmüştür. Asidik ortamda verimin yüksek olduğu da göz önüne alınırsa PCNB nin HMS yüzeyine hidrojen bağlarıyla bağlandığı düşünülebilir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Pentakloronitrobenzen

Pentakloronitrobenzen (PCNB) nitrobenzenden türetilmiş bir fungusittir. Genellikle saflığına bağlı olarak kirli beyaz veya sarı renkte olabilmektedir. Küf kokusuna yakın bir kokusu vardır. PCNB ilk olarak 1868`de laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Bayer firması tarafından 1930 yılında tarım dünyası için alternatif bir pestisit olarak duyurulmuştur. PCNB klorobenzenin 60-70 °C de iyot katalizörü eşliğinde klorosüfirik asit ile reaksiyon edilerek hazırlanmaktadır [6].



PCNB genel olarak domates, çiçek, pamuk, pirinç ve tahıl tohumları için kullanılan fungusit bir pestisit türüdür. Endüstriyel sularda oluşan bakteri tabakalarını önlemek amacıyla da kullanılmaktadır. 1989`da Amerika`da çevreye olan olumsuz etkisinden dolayı yasaklanmıştır. Nisan 1993`te Amerika`da PCNB`nin hava için kirletici bir madde olduğu yayınlanmıştır. PCNB Japonya ve Çin`de halen kullanılmaktadır [4].

Çizelge 6.1 PCNB fiziksel ve kimyasal özellikleri [6]

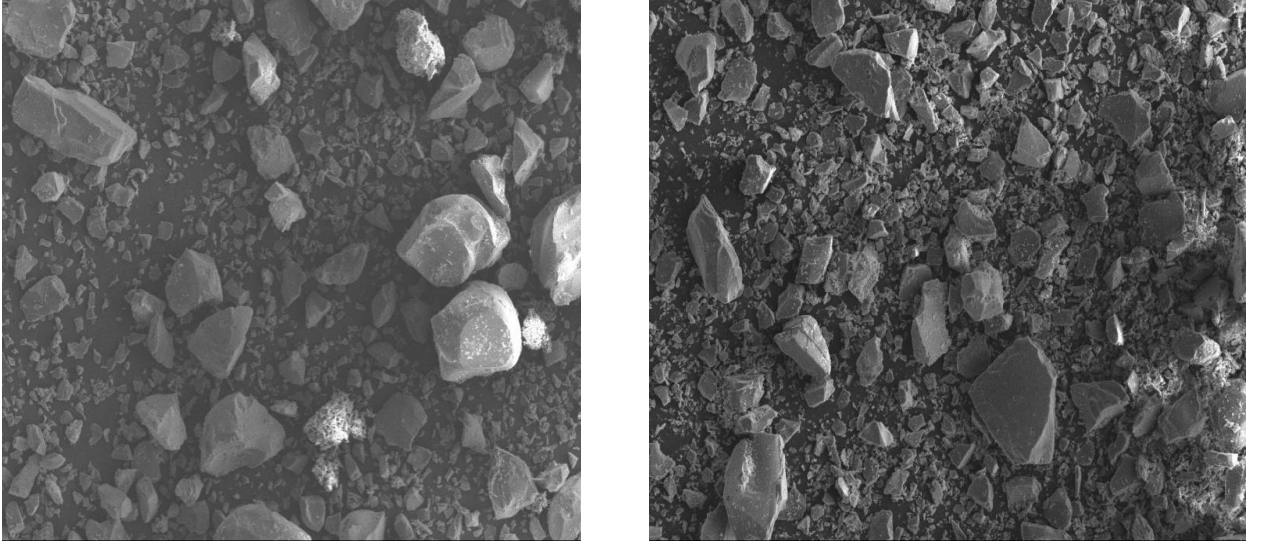
Molekül formülü	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NO}_2$
Molekül kütlesi	295,36 g / mol
Renk	Kirli beyaz veya sarı
Erime noktası	44 °C
Kaynama noktası	328 °C
Sudaki çözünürlüğü	0,44 mg / L
Çözünürlük	Alkol ve suda çözünebilir.

Avicol, botrolix, folson, saniclar, terraclar, turcide PCNB içeren markalar olarak örneklenebilir. PCNB balıklar için oldukça tehlikelidir. Yapılan araştırmalarda 18 ay boyunca 50 mg / kg madde verilen farelerde karaciğer kanserine neden olduğu görülmüştür [7].

6.2 Adsorban Madde Perlit

Denemelerde perlit olarak doğu Karadeniz yöresinden alınan genleşmemiş perlit kullanılmıştır. Perlit 250 nm boyutuna öğütülerek hazırlanmış ve çözeltilere 0,1 gr atılarak pestisit ile teması sağlanmıştır. Quatochromeautosorb -1 ile yapılan BET yüzey alanı ölçümü sonunda gözenek büyüklüğü 0,67 m²/g olarak bulunmuştur.

Deney öncesinde ve sonrası olmak üzere perlitten iki adet SEM görüntüsü çekilmiştir.



a)

b)

Şekil 6.1 Perlitin SEM görüntüleri a) Başlangıçta b) Denge halinde (a, 100µm ve X50`de, b, 100µm ve X100`de çekilmiştir.)

6.3 Kullanılan Cihazlar

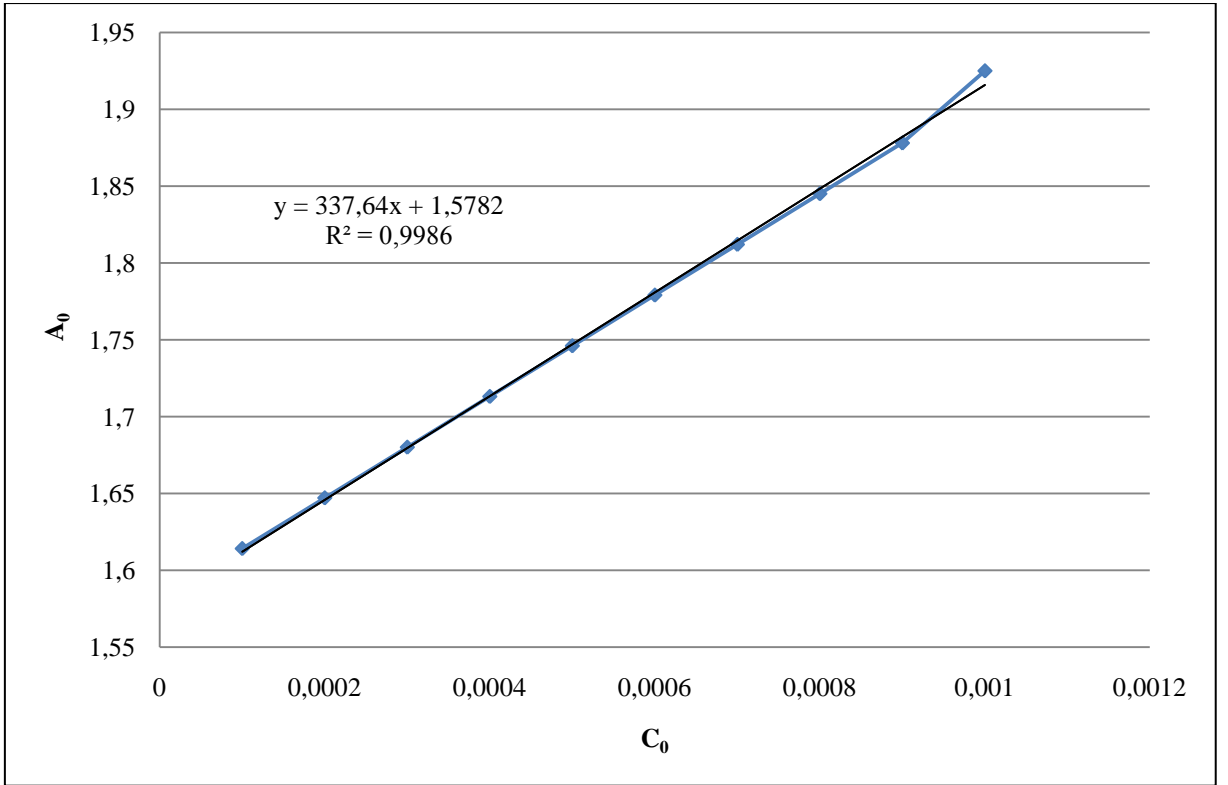
Deneyleri yaparken su banyosu olarak Kermanlar, spektrofotometrede ölçüm almak için Shimadzu Double Beam UV-150-02 marka spektrofotometre, taramalı elektron mikroskobu olarak JEOL JSM-6335 F Scanning Microscope, BET yüzey alanı ölçümü yapmak için Quantochromeautosorb -1, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı olarak IKA Combi Mag RCTD ve terazi olarak Ohaus series cihazları kullanılmıştır.

6.4 Deneysel Yöntem

Çalışmada ilk olarak spektrofotometrede PCNB pestisitinin ölçülebileceği dalga boyu tespit edilmiş ve 218 nm olarak bulunmuştur.

Pestisit çözeltisi hazırlamak için 0,295 g PCBN, 1 L etil alkole ilave edilmiş ve iyice çözünmesi için 1 gün süre ile su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra elde edilen çözeltilerden 10, 30, 50, 70 ml alınarak alkolle 100 ml'ye seyreltilmiştir. Ayrıca başlangıçtaki stok çözeltilerinden de 100 ml alınmıştır. Burada elde edilen çözelti konsantrasyonları 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7×10^{-4} ve 1×10^{-3} M'dir. Elde edilen bu çözeltilerden her birine 0,1 g perlit eklenmiş ve yarım saat manyetik karıştırıcıda karışmaları sağlanmıştır. Yarım saat ara ile çözeltilerin üst berrak kısmından alınan numuneler santrifuj edildikten sonra spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülmüştür. Daha sonra kendi haline bırakılan çözeltilerin dengeye varma süreleri belirlenmeye çalışılmış ve dengeye varma zamanı 12 saat olarak tespit edilmiştir. Deneysel çalışma koşullarına ait pH = 6 civarındadır. Çalışmalar sırasında

sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla 25, 32, 39, 46 °C’lerde çalışılmıştır. Ayrıca pH’nin adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla pH; 2-8 aralığında çalışılmıştır. Perlitin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkinliğinin belirlenmesi amacıyla ilk gün yarım saat arayla toplam 13 saat absorbans değerleri ölçülmüş, diğer günler tek ölçüm alınarak dengeye geldiği görülmüştür. Ölçüm yapılırken üstten alınan sıvı faz santrifüjlenerek süzölmüştür. Absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için başlangıç konsantrasyonları (C_0) ile başlangıç absorbans değerleri (A_0) arasında çizilen kalibrasyon eğrisinden faydalanılmış ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan PCNB miktarları belirlenmiştir.



Şekil 6.2 C_0 ve A_0 arasında çizilen kalibrasyon grafiği

Çizilen grafikten denklem oluşturulmuş ve bu denklem yardımıyla eğim ve kesim noktası çıkarılarak adsorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçilmiştir.

$$A = mC + n \quad (6.1)$$

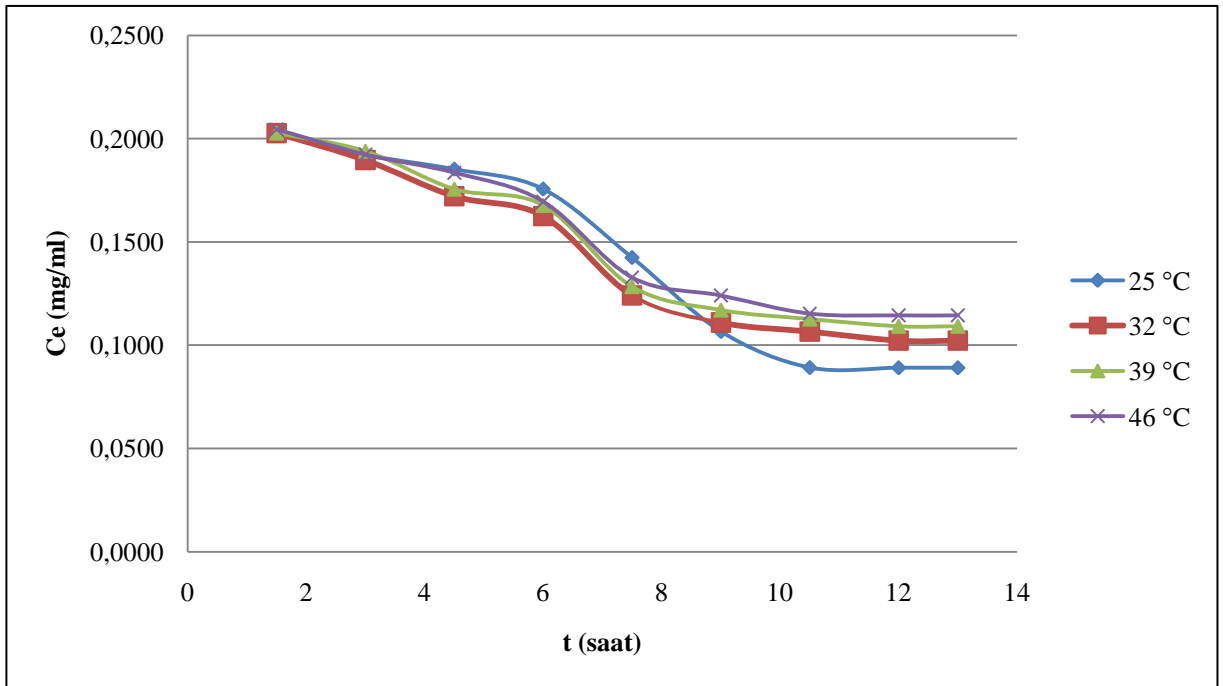
$$C = (A - m)/n \quad (6.2)$$

$$m = \text{Eğim} = 337,64$$

$$n = \text{Kesim Noktası} = 1,5782$$

Çizelge 6.2 Denge konsantrasyonu(C_e) – zaman verileri ($C_0:7 \times 10^{-4}$)

t (saat)	C_e (mg/ ml) (25 °C)	C_e (mg/ ml) (32 °C)	C_e (mg/ ml) (39 °C)	C_e (mg/ ml) (46 °C)
0	0,2065	0,2065	0,2065	0,2065
1,5	0,2027	0,2027	0,2027	0,2045
3	0,1922	0,1896	0,1940	0,1922
4,5	0,1852	0,1721	0,1756	0,1835
6	0,1756	0,1625	0,1678	0,1695
7,5	0,1424	0,1241	0,1285	0,1328
9	0,1066	0,1110	0,1171	0,1241
10,5	0,0891	0,1066	0,1127	0,1153
12	0,0890	0,1022	0,1092	0,1145
13	0,0890	0,1022	0,1092	0,1145

Şekil 6.3 Farklı sıcaklıklarda konsantrasyon - zaman grafiği ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M)

Çizelge 6.2`deki denge konsantrasyonu verileri 6.3`teki denklikte yerine konulmuş ve birim adsorplama kapasitesine geçilmiştir.

$$q_e = (\Delta C.V)/m \quad (6.3)$$

Burada,

V: Çözelti hacmi (ml)

ΔC : Konsantrasyon farkı (mg/ml)

m: Kullanılan adsorban madde miktarıdır (g).

Sabit Değerler:

V= 100 ml

m=0,1 gr

Çizelge 6.3 Farklı sıcaklıklarda adsorplama kapasitesi değerleri ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M)

t(saat)	q_e (mg/g) (25 °C)	q_e (mg/g) (32 °C)	q_e (mg/g) (39 °C)	q_e (mg/g) (46 °C)
1,5	3,77	3,77	3,77	2,03
3	14,26	16,88	12,51	14,26
4,5	21,25	34,36	30,86	23,00
6	30,86	43,97	38,73	36,98
7,5	64,07	82,42	78,05	73,68
9	99,89	95,53	89,41	82,42
10,5	117,37	99,89	93,78	91,16
12	117,46	104,26	97,27	92,03
13	117,46	104,26	97,27	92,03

Başlangıç konsantrasyonun adsorpsiyon verimi üzerine etkilerini incelemek üzere 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7×10^{-4} M konsantrasyonlarda çalışılmış ve konsantrasyon miktarı artıkça verimin azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, 25 °C ve pH=6`da sırasıyla % 94,07, %67,41, % 57,93, % 56,88 olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar B. Koumanova, P. Peeva - Antova (2002) çalışmasında da hem bentonit hem de perlit için ve Zhang ve arkadaşlarının (2009) çalışmalarında da görülmüştür.

6.5 Adsorpsiyon İzotermeleri

Deneysel yöntemde elde edilen değerler ile (konsantrasyon değerleri ve birim adsorplayıcı başına adsorplama kapasitesi değeri) Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermeleri çizilmiştir. Freundlich ve Langmuir izotermeleri en çok

kullanılan iki izoterm olduğu, Temkin izotermi ile adsorpsiyon ısısı arasında ilişkiyi incelemek, D-R izotermi de tek tabakada gerçekleşen adsorpsiyonu incelemek amacıyla seçilmiştir.

6.5.1 Freundlich İzotermi

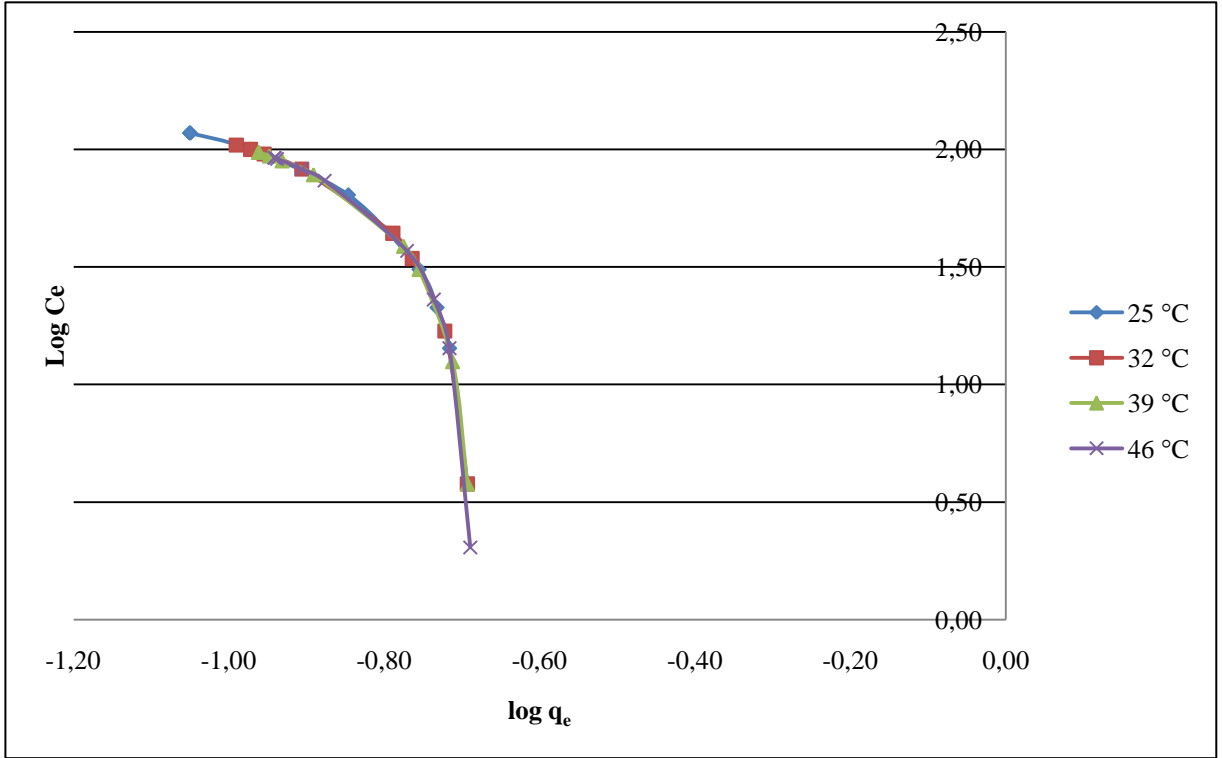
Freundlich izotermi çizilebilmesi için öncelikle konsantrasyon ve birim adsorplayıcı başına adsorplama kapasitesi değerlerinin logaritması hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlerle grafik çizilmiş, 25 °C için değerlerle oluşan doğrunun eğim ve kesim noktasından n ve K_F sabitleri hesaplanmıştır

Çizelge 6.4 Farklı sıcaklıklardaki $\log C_e$ değerleri ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M)

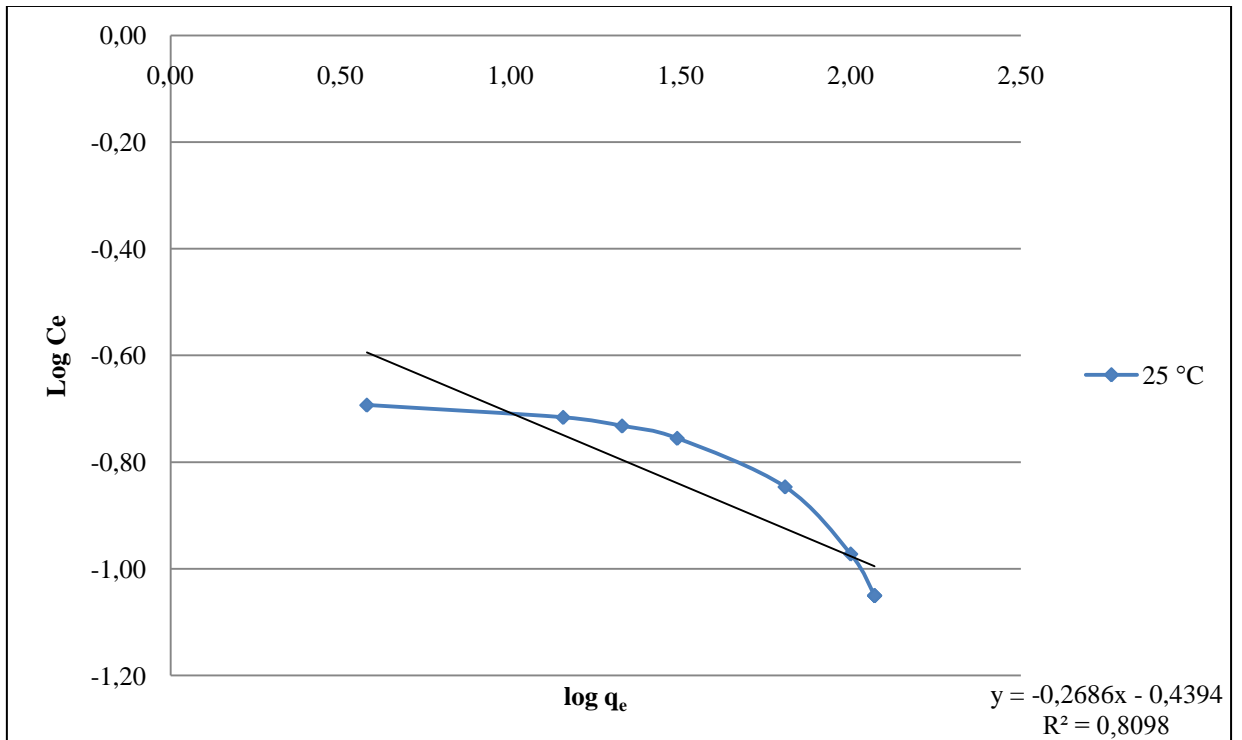
t(saatt)	$\log C_e$ (mg/ ml) (25 °C)	$\log C_e$ (mg/ ml) (32 °C)	$\log C_e$ (mg/ ml) (39 °C)	$\log C_e$ (mg/ ml) (46 °C)
0	-0,69	-0,69	-0,69	-0,69
1,5	-0,69	-0,69	-0,69	-0,69
3	-0,72	-0,72	-0,71	-0,72
4,5	-0,73	-0,76	-0,76	-0,74
6	-0,76	-0,79	-0,78	-0,77
7,5	-0,85	-0,91	-0,89	-0,88
9	-0,97	-0,95	-0,93	-0,91
10,5	-1,05	-0,97	-0,95	-0,94
12	-1,05	-0,99	-0,96	-0,94
13	-1,05	-0,99	-0,96	-0,94

Çizelge 6.5 Farklı sıcaklıklardaki $\log q_e$ değerleri ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M)

t(saatt)	$\log q_e$ (mg/g) (25 °C)	$\log q_e$ (mg/g) (32 °C)	$\log q_e$ (mg/g) (39 °C)	$\log q_e$ (mg/g) (46 °C)
1,5	0,58	0,58	0,58	0,31
3	1,15	1,23	1,10	1,15
4,5	1,33	1,54	1,49	1,36
6	1,49	1,64	1,59	1,57
7,5	1,81	1,92	1,89	1,87
9	2,00	1,98	1,95	1,92
10,5	2,07	2,00	1,97	1,96
12	2,07	2,02	1,99	1,96
13	2,07	2,02	1,99	1,96



Şekil 6.4 Farklı sıcaklıklardaki log C_e – log q_e grafiği ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M)



Şekil 6.5 25 °C'deki Freundlich izotermi ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M, $R^2 = 0.8098$)

25 °C'deki Freundlich izoterminin eğiminden $n = -0,331$ ve izotermin kesim noktasından

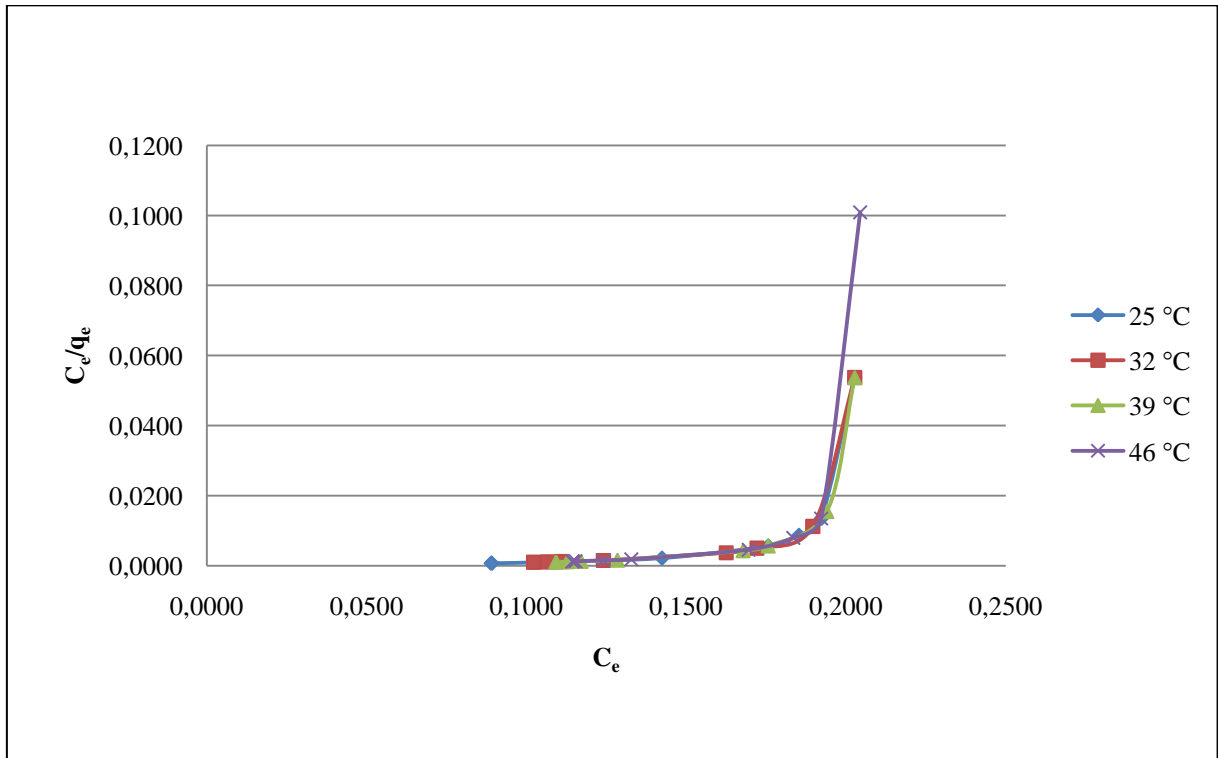
$K_F = 0,0961$ ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır.

6.5.2 Langmuir İzotermi

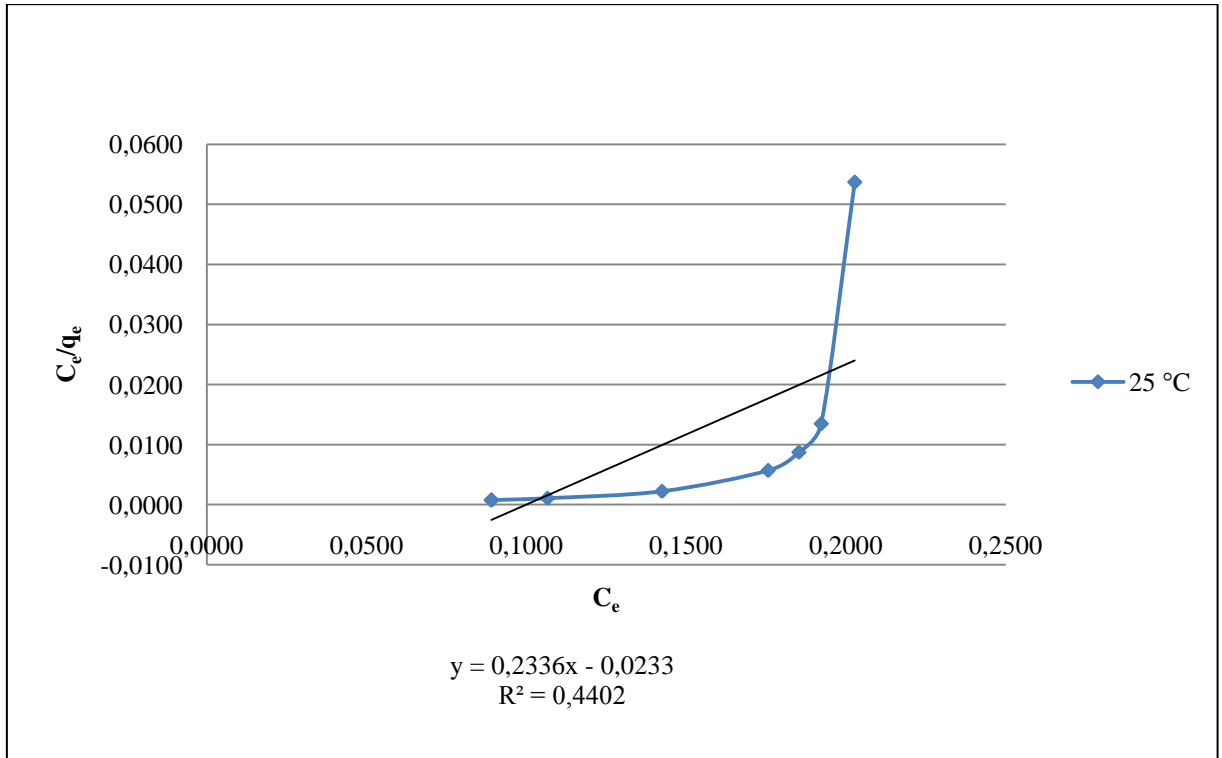
Langmuir denkleminde eğim ve kesim noktasını hesaplamak için C_e / q_e değerleri hesaplanmış ve C_e 'ye karşılık grafiği çizilerek hesaplamaları yapılmıştır.

Çizelge 6.6 Farklı sıcaklıklardaki C_e / q_e değerleri ($C_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ M}$)

t(saatt)	C_e / q_e (25 C ⁰)	C_e / q_e (32 C ⁰)	C_e / q_e (39 C ⁰)	C_e / q_e (46 C ⁰)
1,5	0,0537	0,0537	0,0537	0,1009
3	0,0135	0,0112	0,0155	0,0135
4,5	0,0087	0,0050	0,0057	0,0080
6	0,0057	0,0037	0,0043	0,0046
7,5	0,0022	0,0015	0,0016	0,0018
9	0,0011	0,0012	0,0013	0,0015
10,5	0,0008	0,0011	0,0012	0,0013
12	0,0008	0,0010	0,0011	0,0012
13	0,0008	0,0010	0,0011	0,0012



Şekil 6.6 Farklı sıcaklıklardaki $C_e / q_e - C_e$ grafiği ($C_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ M}$)



Şekil 6.7 25 °C'deki Langmuir izotermi ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M, $R^2 = 0,4402$)

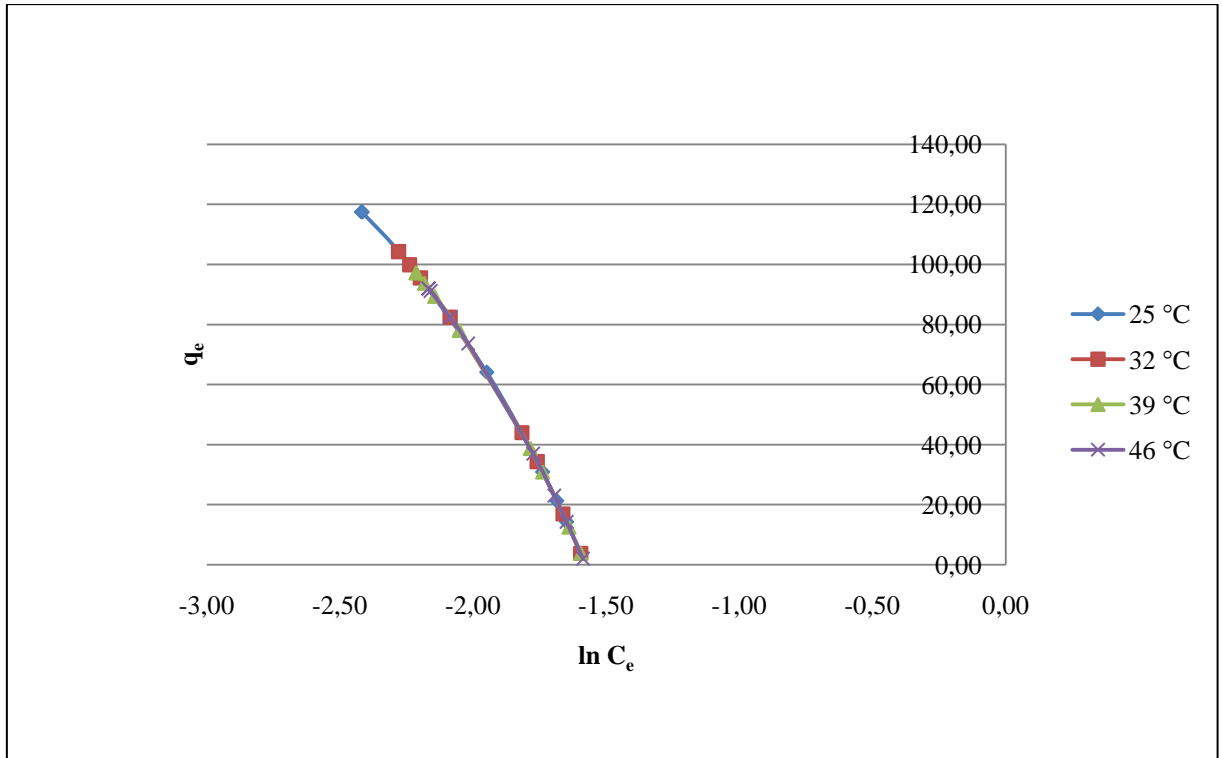
25 °C'deki Langmuir izoterminin eğiminden $Q_0 = 4,28$ (mg/g), izotermin kesim noktasından $b = -10,02$ (L/mg) olarak hesaplanmıştır.

6.5.3 Temkin İzotermi

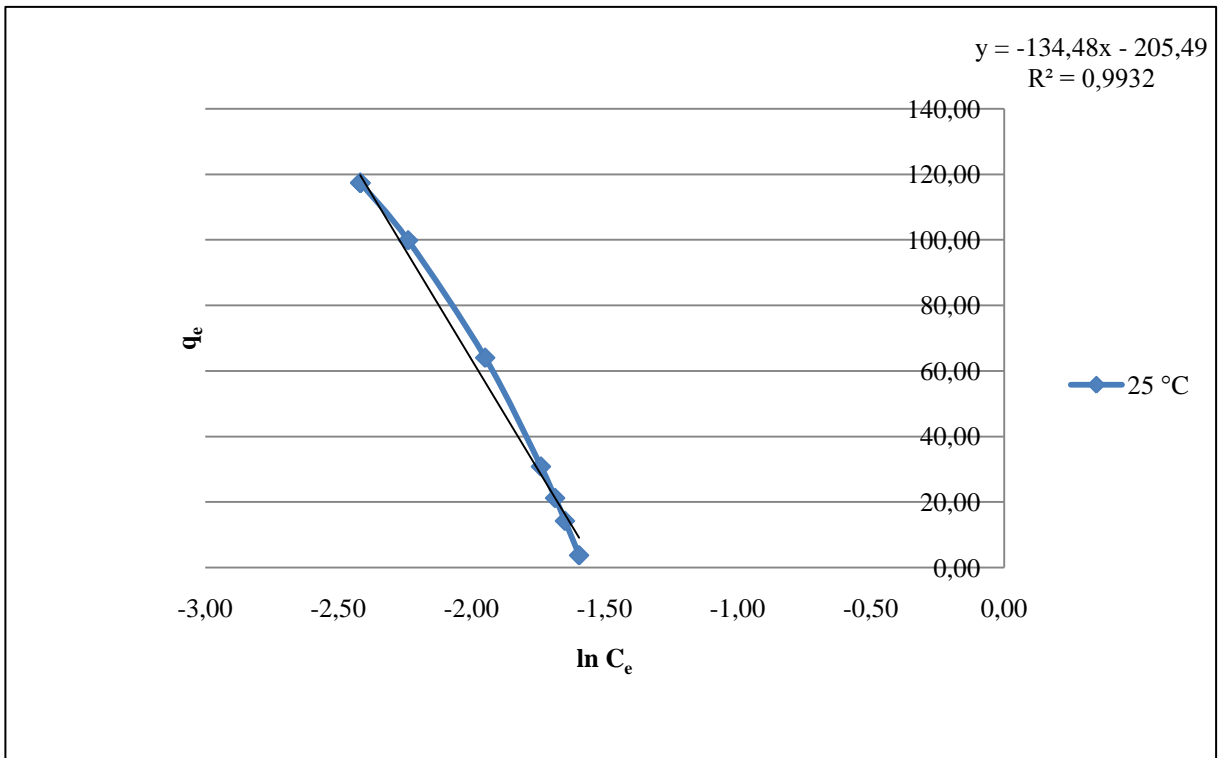
Temkin denkleminde göre $\ln C_e$ değerleri hesaplanmış ve q_e 'ye karşılık grafiği çizilerek bu değerler eğim ve kesim noktasından bulunmuştur.

Çizelge 6.7 Denge konsantrasyonu ($\ln C_e$) verileri ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$)

t (saat)	$\ln C_e$ (25 °C)	$\ln C_e$ (32 °C)	$\ln C_e$ (39 °C)	$\ln C_e$ (46 °C)
0	-1,58	-1,58	-1,58	-1,58
1,5	-1,60	-1,60	-1,60	-1,59
3	-1,65	-1,66	-1,64	-1,65
4,5	-1,69	-1,76	-1,74	-1,70
6	-1,74	-1,82	-1,79	-1,77
7,5	-1,95	-2,09	-2,05	-2,02
9	-2,24	-2,20	-2,14	-2,09
10,5	-2,42	-2,24	-2,18	-2,16
12	-2,42	-2,28	-2,21	-2,17
13	-2,42	-2,28	-2,21	-2,17



Şekil 6.8 Farklı sıcaklıklardaki q_e - $\ln C_e$ grafiği ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M)



Şekil 6.9 25 °C'deki Temkin izotermi ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M, $R^2 = 0,9932$)

Denklemleri lineer hale getirdiğimizde eğim ve kesim noktasından sırasıyla $B_1 = -134,48$ ve $K_T = 4,6$ L / mg sabitleri hesaplanmıştır.

6.5.4 D-R İzotermi

D-R izotermi için ξ^2 ve $\ln q_e$ değerleri hesaplanmış ve daha sonra grafik çizilmiştir.

ξ = Polanyi potansiyeli

$$\xi = R.T.\ln(1+1/C_e) \quad (6.4)$$

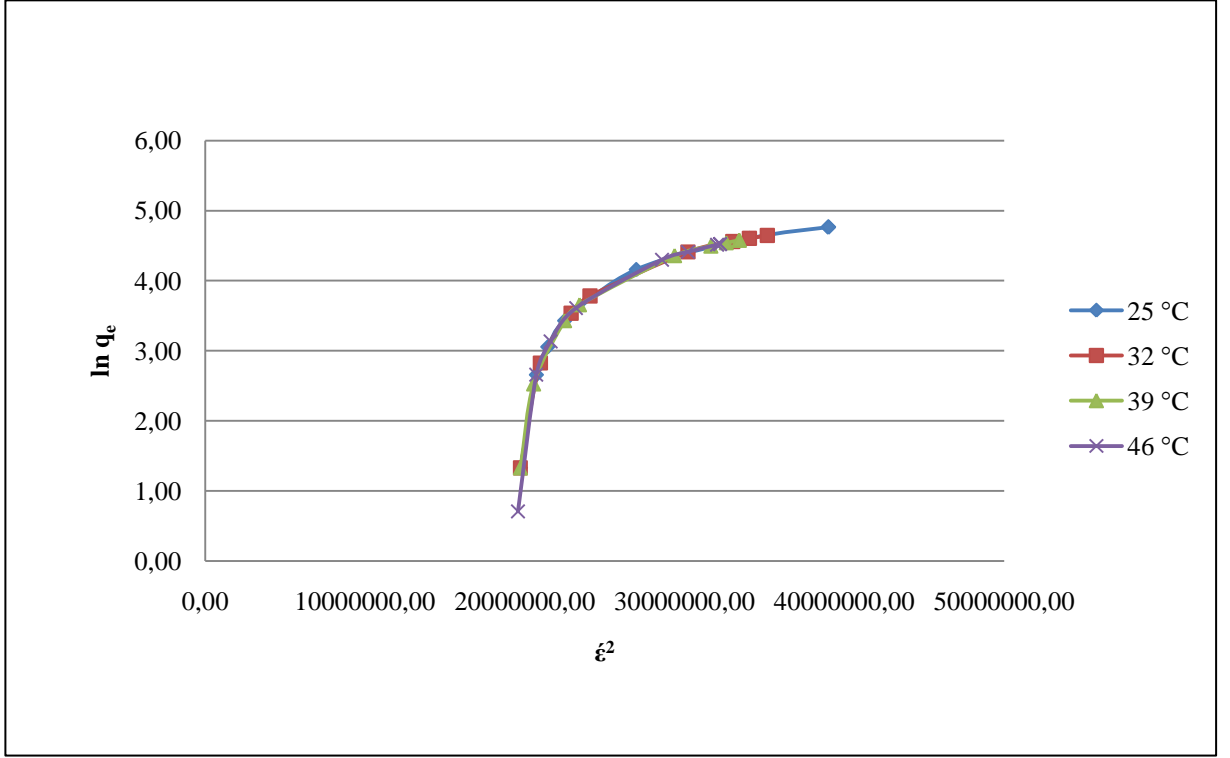
denkleminde hesaplanmış ve karesi alınarak grafiğe işlenmiştir.

Çizelge 6.8 Farklı sıcaklıklardaki ξ^2 değerleri ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M)

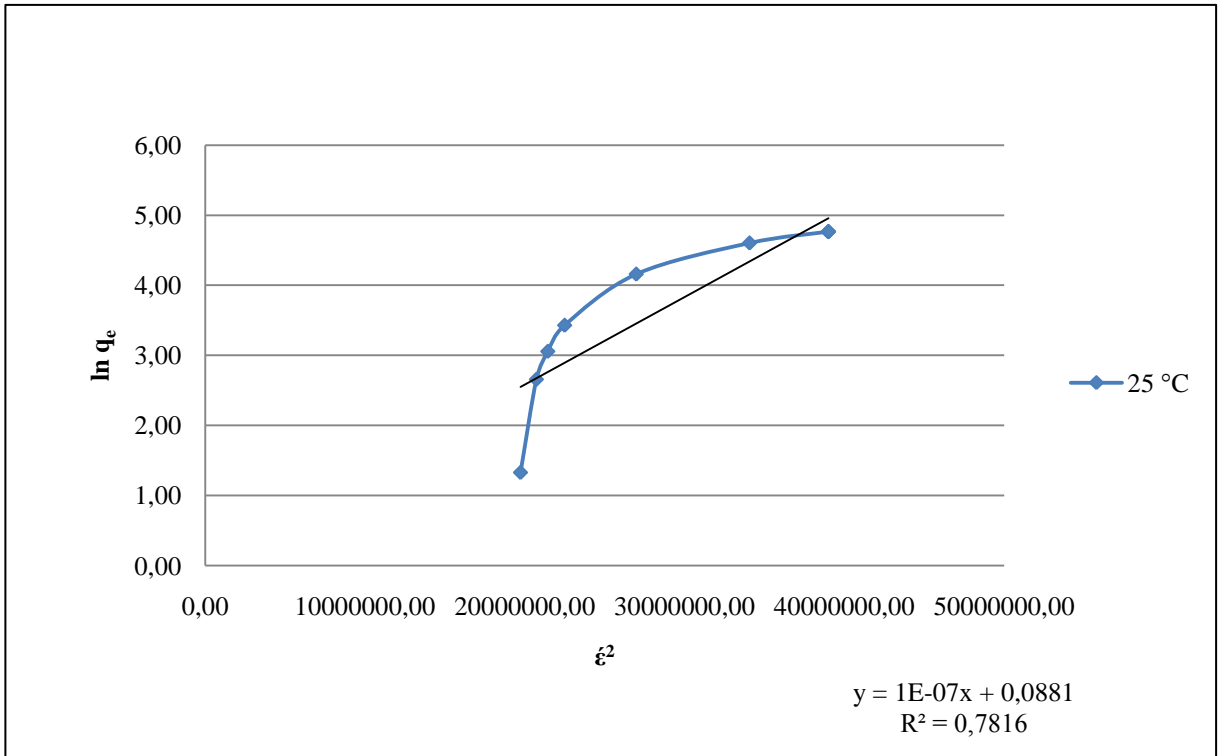
t(saat)	ξ^2 (25 °C)	ξ^2 (32 °C)	ξ^2 (39 °C)	ξ^2 (46 °C)
1,5	19721670,11	19721670,11	19721670,11	19563996,89
3	20716466,92	20979058,64	20544606,76	20716466,92
4,5	21430006,37	22891920,18	22485049,34	21615218,70
6	22485049,34	24081808,37	23419382,09	23205807,51
7,5	26967777,09	30213390,40	29376761,95	28582344,34
9	34061499,14	33015010,98	31648985,67	30213390,40
10,5	38976304,84	34061499,14	32613428,68	32028191,43
12	39004358,56	35173570,71	33426132,23	32221040,62
12	39004358,56	35173570,71	33426132,23	32221040,62

Çizelge 6.9 Farklı sıcaklıklardaki $\ln q_e$ değerleri ($C_0 = 7 \times 10^{-4}$ M)

t(saat)	$\ln q_e$ (25 °C)	$\ln q_e$ (32 °C)	$\ln q_e$ (39 °C)	$\ln q_e$ (46 °C)
1,5	1,33	1,33	1,33	0,71
3	2,66	2,83	2,53	2,66
4,5	3,06	3,54	3,43	3,14
6	3,43	3,78	3,66	3,61
7,5	4,16	4,41	4,36	4,30
9	4,60	4,56	4,49	4,41
10,5	4,77	4,60	4,54	4,51
12	4,77	4,65	4,58	4,52
12	4,77	4,65	4,58	4,52



Şekil 6.10 Farklı sıcaklıklardaki Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi ($C_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ M}$)



Şekil 6.11 25 °C'deki Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi ($C_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ M}$, $R^2 = 0,7816$)

Grafik yardımıyla D-R izoterm sabitleri hesaplanmıştır. 25 °C'deki D-R izotermi eğiminden $B = 1 \times 10^{-7}$ ve kesim noktasından $Q_s = 1,09 \text{ (mg/g)}$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.10 Adsorpsiyon izotermlerine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları

Freundlich				
Parametreler	25 °C	32 °C	39 °C	46 °C
K_f	0,0961	0,034	0,016	0,00372
n	-0,331	-0,277	-0,041	-0,214
R²	0,8098	0,8036	0,8307	0,778
Langmuir				
Q₀	4,28	3,34	-3,68	1,76
b	-10,02	-8,96	-8,53	-8,07
R²	0,4402	0,4939	0,5254	0,4159
Temkin				
B₁	-134,48	-143,29	148,34	-151,86
K_T	4,6	4,65	4,64	4,71
R²	0,9932	0,9947	0,996	0,9966
D-R				
B	1*10 ⁻⁷	2*10 ⁻⁷	2*10 ⁻⁷	2*10 ⁻⁷
Q_s	1,09	0,557	0,323	0,141
R²	0,7816	0,7761	0,8079	0,7557

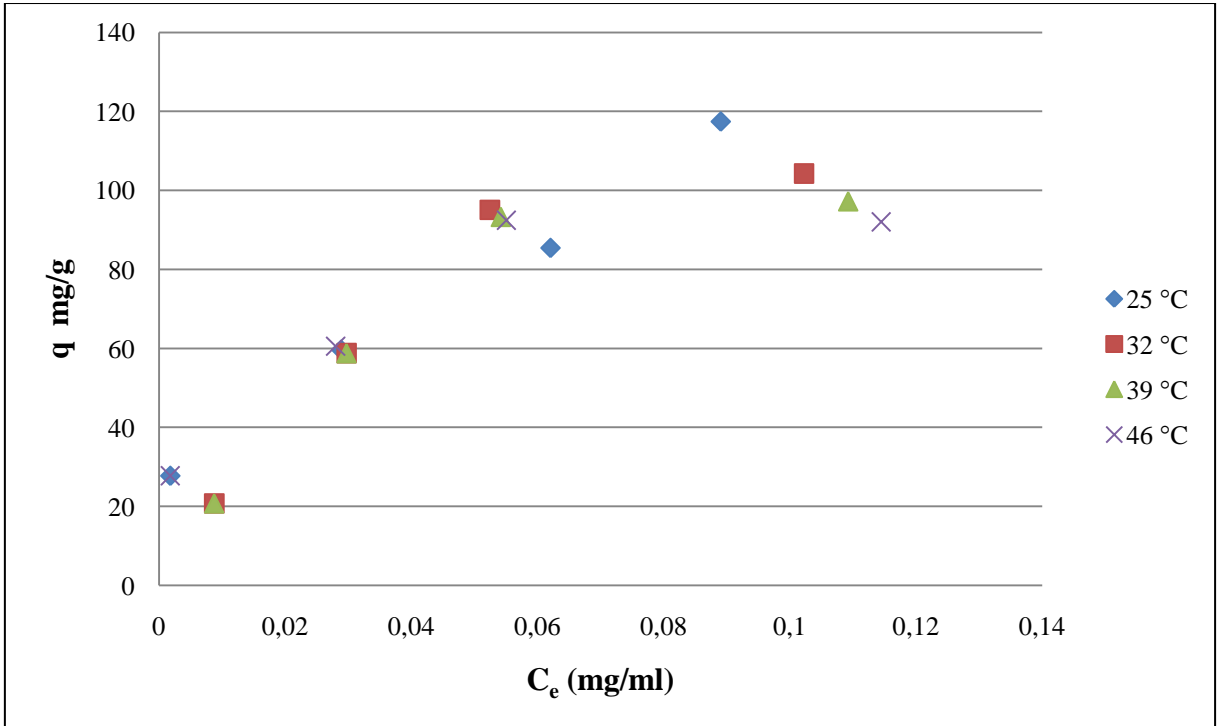
Denge verileri 4 tip izoterm için incelenmiş, elde edilen sonuçların Freundlich ve Temkin izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür. Genel olarak yapılan çalışmalarda ise Langmuir ve Freundlich izotermine daha iyi uyduğu görülmektedir.

6.6 Giles Sınıflandırması

Giles sınıflandırılmasının yapılabilmesi amacıyla 25, 32, 39, 46 °C'lerdeki Giles sınıflandırılmasına ait veriler Çizelge 6.11'de görülmektedir. Bu değerler kullanılarak Giles izoterm eğrileri çizilmiştir (Şekil 6.12).

Çizelge 6.11 Farklı sıcaklıklardaki Giles sınıflandırması verileri ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ için)

Giles Sınıflandırması					
T (°C)	C_0	0,0295	0,0885	0,1475	0,2065
25 °C	C_e	0,0017	0,0288	0,0620	0,0890
	q	27,7524	59,6641	85,4591	117,4582
32 °C	C_e	0,0087	0,0297	0,0524	0,1022
	q	20,7618	58,7903	95,0711	104,2636
39 °C	C_e	0,0087	0,0297	0,0542	0,1092
	q	20,7618	58,7903	93,3235	97,2731
46 °C	C_e	0,0017	0,0280	0,0551	0,1145
	q	27,7524	60,5379	92,4496	92,0302



Şekil 6.12 Farklı sıcaklıklardaki Giles izotermeleri ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ için)

Perlit adsorbantı için C_e ve q arasında çizilen grafikte izoterm eğrilerinin L tipi izoterm uydugu görülmektedir. Weber ve Miller (1989) yaptıkları bir çalışmada, 230 izoterm eğrisini incelemişler ve bu izoterm eğrilerinin çoğunluğunun L tipi izoterm daha çok uydugunu görmüşlerdir.

6.7 pH Etkisi

Ortam pH'nın adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini ölçmek farklı pH'ta denemeler yapılmıştır. Bu denemeler pH 2-8 aralığında ve 25 °C de yapılmıştır. Farklı pH'larda dengeye geldiği anda çıkan sonuçlardan adsorpsiyon verimi 6.5'teki denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% A = [(C_0 - C_e) / C_0].100 \quad (6.5)$$

Burada,

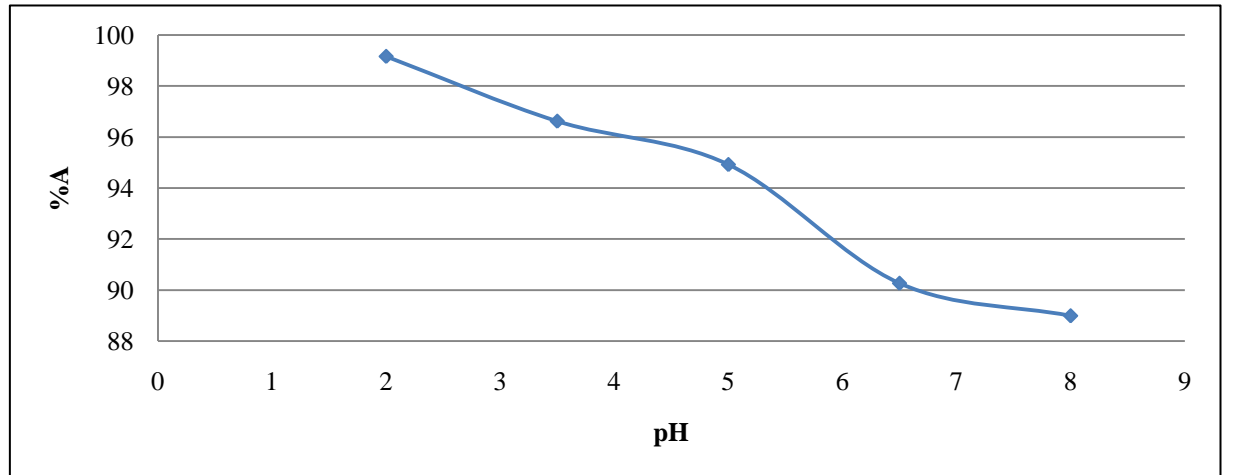
% A: Adsorpsiyon miktarı (yüzde)

C_0 : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/ml)

C_e : Denge anında çözelti konsantrasyonunu (mg/ml) göstermektedir.

Çizelge 6.12 25 °C de pH-konsantrasyon denge değerleri (3×10^{-4})

pH	C_0	C_e	%A
2	0,2063	0,001748	99,15287
3,5	0,2064	0,006991	96,61312
5	0,2062	0,010486	94,91475
6,5	0,2064	0,020098	90,26272
8	0,2063	0,022719	88,98730



Şekil 6.13 % A (Verim) – pH grafiği

pH 2-8 aralığında çalışıldığında pH arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmüştür. Asidik ortamda ve düşük konsantrasyonda (pH= 2, $C_0 = 3 \times 10^{-4}$) adsorpsiyon verimi % 99,23 bulunmuştur. Benzer sonuçlar Mehmet Uğurlu (2003), Zhang ve arkadaşlarının (2009) çalışmasında da görülmektedir.

6.8 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla pseudo denklemleri kullanılmıştır. Teorik kısımda da anlatıldığı gibi iki tane pseudo denklemi bulunmaktadır. I. dereceden pseudo denklemi Lagergren eşitliği, diğeri ise II. dereceden pseudo denklemdir.

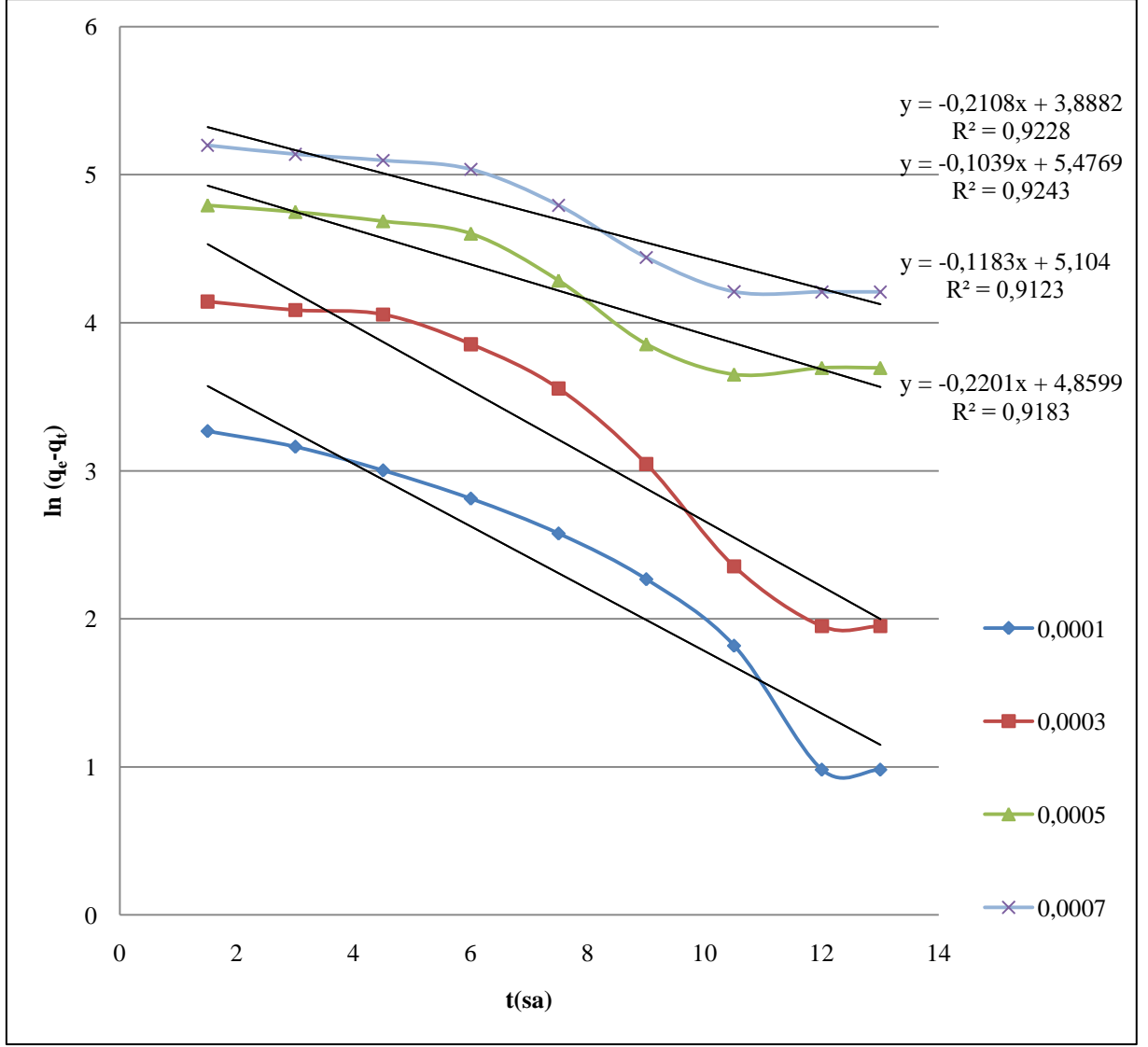
I. dereceden pseudo denkleminin uygulanabilmesi amacıyla önce $\ln(q_e - q_t)$ oluşturulmuş ve daha sonra zamana karşı grafiği çizilerek eğrilere ait k_1 sabiti ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir.

Çizelge 6.13 Farklı konsantrasyonda adsorplama kapasitesi değerleri (q_t (mg/g))

t (saat)	q_t 25 °C	q_t 25 °C	q_t 25 °C	q_t 25 °C
	0,0001 M	0,0003 M	0,0005 M	0,0007 M
1,5	1,53790	3,7399	5,0681	3,77490
3,0	4,15930	7,23520	10,311	14,2607
4,5	7,65462	8,9828	17,3015	21,2512
6,0	11,1498	19,4686	26,0397	30,8632
7,5	14,6451	31,7020	53,1280	64,0681
9,0	18,1404	45,6831	78,4690	99,8945
10,5	21,6356	56,1688	87,2068	117,3708
12,0	25,1309	59,6641	85,4591	117,4582
13,0	25,1309	59,6641	85,4591	117,4582

Çizelge 6.14 Farklı konsantrasyonda $\ln(q_e - q_t)$ değerleri (25 °C)

t (saat)	$\ln(q_e - q_t)$ 25 °C	$\ln(q_e - q_t)$ 25 °C	$\ln(q_e - q_t)$ 25 °C	$\ln(q_e - q_t)$ 25 °C
	0,0001 M	0,0003 M	0,0005 M	0,0007 M
1,5	3,26813	4,1425	4,7927	5,1981
3,0	3,16297	4,0854	4,7483	5,1384
4,5	3,00297	4,0556	4,6858	5,0965
6,0	2,81242	3,8551	4,6018	5,0359
7,5	2,57670	3,5553	4,2846	4,7927
9,0	2,26800	3,0453	3,8551	4,4404
10,5	1,81880	2,3543	3,6505	4,2096
12,0	0,98170	1,9510	3,6949	4,2083
13,0	0,98171	1,9510	3,6949	4,2083



Şekil 6.14 I. mertebeden pseudo grafiği

Grafik bütün konsantrasyon değerleri için çizilmiş ve tüm konsantrasyon değerleri için eğimden k_1 sabitleri hesaplanmıştır.

Denklemler,

$$y = -0,2108x + 3,8882 \quad 0,0001 \text{ M} \quad (6.6)$$

$$y = -0,2201x + 4,8599 \quad 0,0003 \text{ M} \quad (6.7)$$

$$y = -0,1183x + 5,104 \quad 0,0005 \text{ M} \quad (6.8)$$

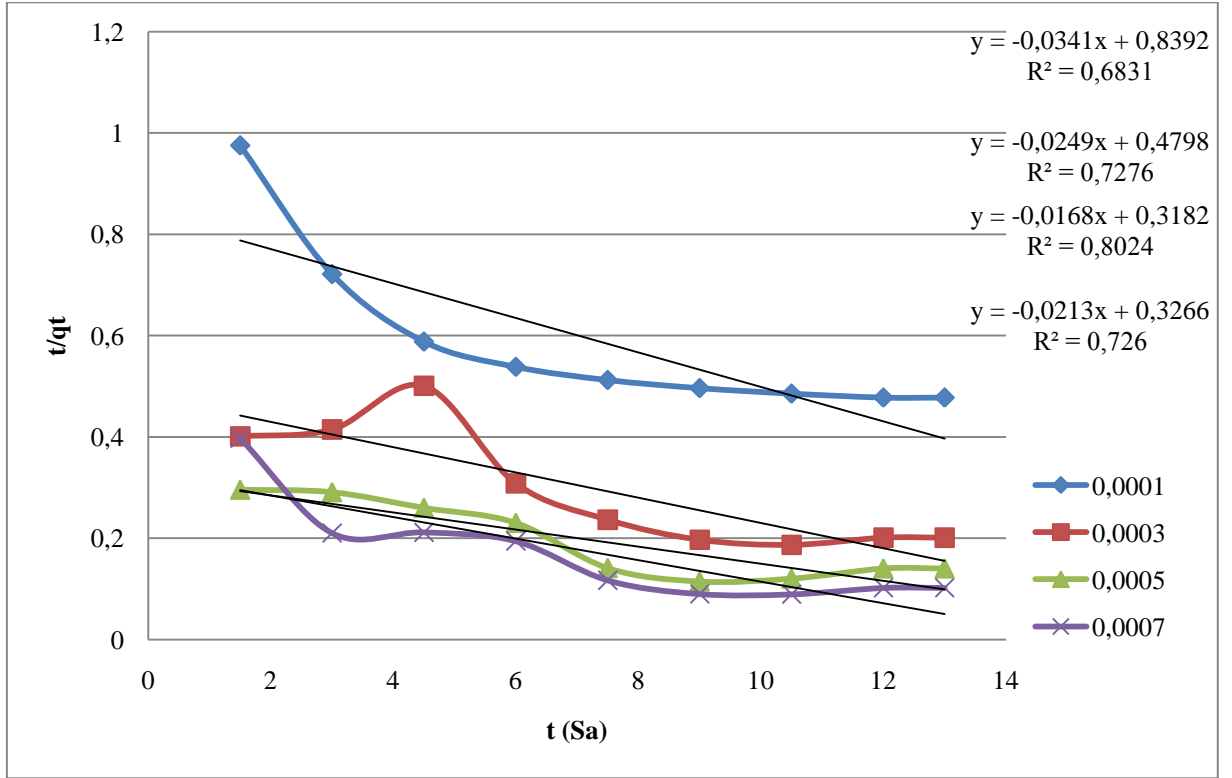
$$y = -0,1039x + 5,4769 \quad 0,0007 \text{ M} \quad (6.9)$$

olarak çıkarılmıştır.

II. dereceden pseudo denkleminin uygulanabilmesi amacıyla önce t/q_t oluşturulmuş ve daha sonra zamana karşı grafiği çizilerek eğrilere ait k_2 sabiti ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir.

Çizelge 6.15 Farklı konsantrasyonda 25 °C için (t/q_t) değerleri

t (Saat)	t/q_t 25 °C	t/q_t 25 °C	t/q_t 25 °C	t/q_t 25 °C
	0,0001 M	0,0003 M	0,0005 M	0,0007 M
1,5	0,9753	0,4011	0,2960	0,3974
3	0,7213	0,4146	0,2910	0,2104
4,5	0,5879	0,50105	0,2601	0,2118
6	0,5381	0,3082	0,2304	0,1944
7,5	0,5121	0,2366	0,1412	0,1171
9	0,4961	0,1970	0,1147	0,0901
10,5	0,4853	0,1869	0,1204	0,0895
12	0,4775	0,2011	0,1404	0,1022
13	0,4775	0,2011	0,1404	0,1022



Şekil 6.15 II. mertebeden pseudo grafiği

Grafik bütün konsantrasyon değerleri için çizilmiş ve tüm konsantrasyon değerleri için eğimden k_2 sabitleri hesaplanmıştır.

$$y = -0,0341x + 0,8392 \quad 0,0001 \text{ M} \quad (6.10)$$

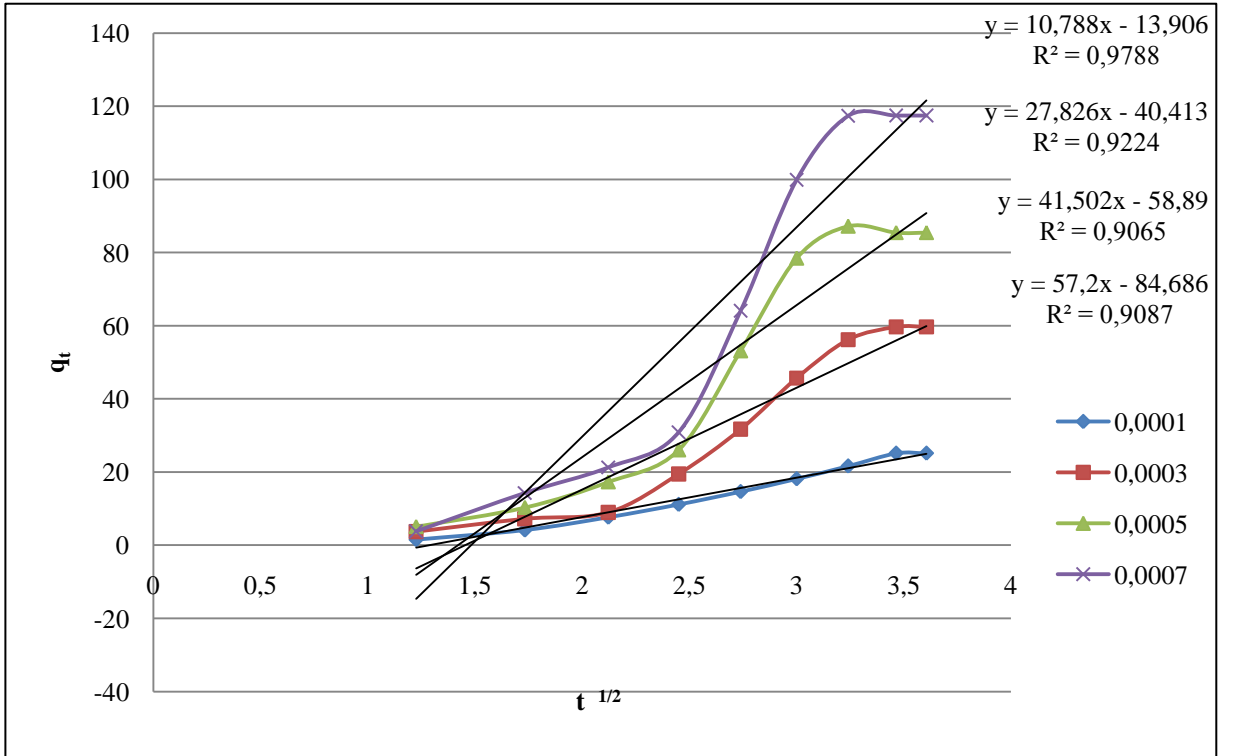
$$y = -0,0249x + 0,4798 \quad 0,0003 \text{ M} \quad (6.11)$$

$$y = -0,0168x + 0,3182 \quad 0,0005 \text{ M} \quad (6.12)$$

$$y = -0,0213x + 0,3266 \quad 0,0007 \text{ M} \quad (6.13)$$

Çizelge 6.16 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $t^{1/2}$ - q_t değerleri (25 °C)

$t^{1/2}$ (Saat)	q_t (25 °C)			
	0,0001 M	0,0003 M	0,0005 M	0,0007 M
1,2247	1,5380	3,7399	5,0681	3,7749
1,7320	4,1594	7,2351	10,3110	14,2607
2,1213	7,6546	8,9828	17,3015	21,2512
2,4495	11,1499	19,4686	26,0397	30,8632
2,7386	14,6451	31,7020	53,1280	64,0681
3,0000	18,1404	45,6831	78,4686	99,8945
3,2404	21,6357	56,1688	87,2068	117,3709
3,4641	25,1309	59,6641	85,4591	117,4582
3,6055	25,1309	59,6641	85,4591	117,4582



Şekil 6.16 Farklı başlangıç konsantrasyonları için partikül içi difüzyon modeli grafiği

Grafik bütün konsantrasyon değerleri için çizilmiş ve tüm konsantrasyon değerleri için eğimden k_i sabitleri ve kesim noktasından da c sabitleri çıkarılmıştır.

Denklemler,

$$y = 10,788x - 13,906 \quad 0,0001 \text{ M} \quad (6.14)$$

$$y = 27,826x - 40,413 \quad 0,0003 \text{ M} \quad (6.15)$$

$$y = 41,502x - 58,89 \quad 0,0005 \text{ M} \quad (6.16)$$

$$y = 57,2x - 84,686 \quad 0,0007 \text{ M} \quad (6.17)$$

Çizelge 6.17 Adsorpsiyon kinetiğine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları

		1. dereceden pseudo denklemi			
Parametreler	0,0001	0,0003	0,0005	0,0007	
k_1	-0,2108	-0,2201	-0,1183	-0,1039	
R^2	0,9228	0,9183	0,9123	0,9243	
		2. dereceden pseudo denklemi			
k_2	-0,0341	-0,0249	-0,0168	-0,0213	
R^2	0,6831	0,7276	0,8024	0,726	
		Partikül içi difüzyon modeli			
k_i	57,2	27,826	41,505	57,2	
c	-13,906	-40,413	-58,89	-84,686	
R^2	0,9788	0,9224	0,9065	0,9087	

Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 1. ve 2. derece pseudo denklemleri kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlardan sistemin I. dereceden kinetik ile geliştiği gözlenmiştir. Benzer

sonuçlar Doğan'ın (2001) alışmasında da vardır. Partikül için difüzyon modelinin ise adsorpsiyon için önemli sonuç verdiği görülmüştür.

6.9 Termodinamik Hesaplamalar

PCNB nin perlit ile adsorpsiyonuna ait termodinamik hesaplar aşağıda belirtilmiştir.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (6.18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6.19)$$

$$\ln K_c = (\Delta S/R) - [\Delta H/(R.T)] \quad (6.20)$$

$$K_c = C_{ad}/(1 - C_{ad}) \quad (6.21)$$

Burada;

ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi (cal/mol)

ΔH : Entalpi değişimi (cal/mol)

ΔS : Entropi değişimi (cal/mol.K)

R: İdeal gaz sabiti (1,987 cal/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

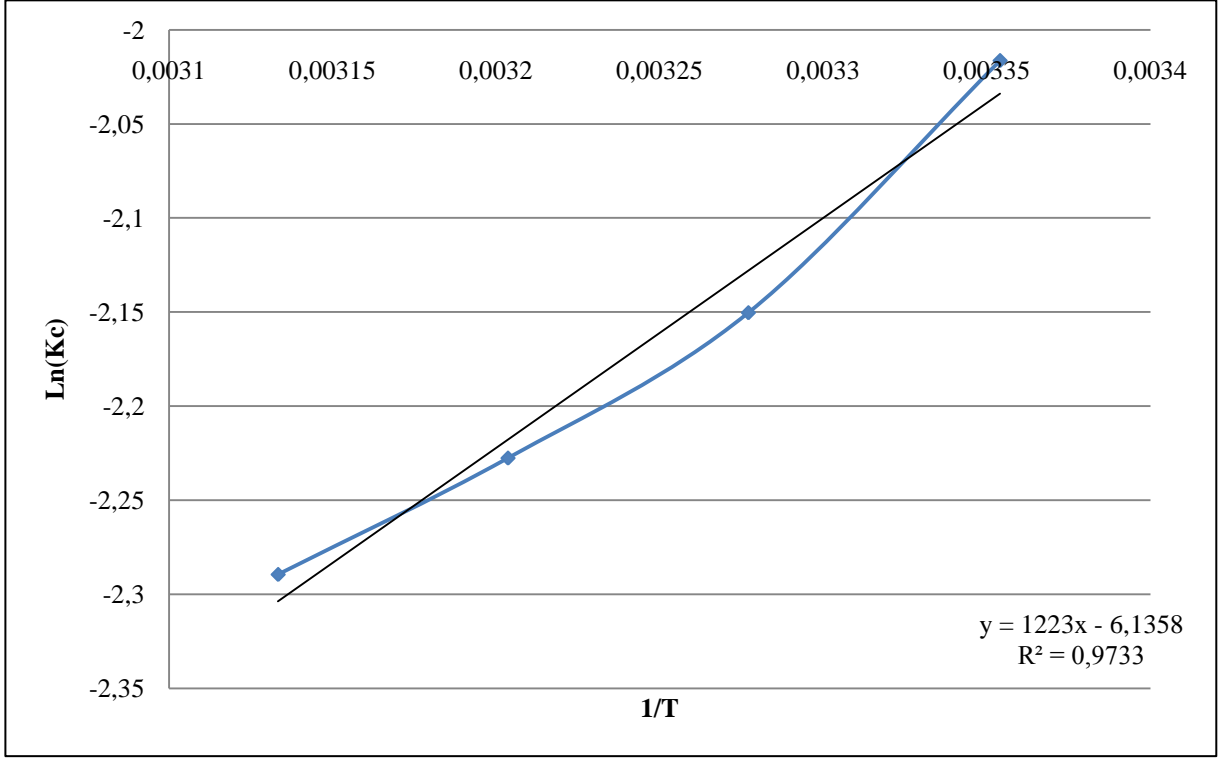
K_c : Denge sabiti

C_{ad} : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mg/ml) simgelemektedir.

Çizelge 6.18 Farklı sıcaklıklar için ln K değerleri ($C_0 = 0,2065$ mg/ml)

$C_{ad}(mg/ml)$	T	1/T	K_c	$\ln K_c$
0,1175	298,15	0,003354016	0,133144476	-2,016320455
0,1043	305,15	0,003277077	0,116445238	-2,150334173
0,0973	312,15	0,003203588	0,107787748	-2,227591283
0,0920	319,15	0,003133323	0,101321586	-2,289455802

Denklem doğrusal hale getirildikten sonra 1/T ye karşılık $\ln(K_c)$ grafiği çizilmiş, çizilen grafiğin eğiminden (şekil 6.17) denklemdeki ΔH değerı - 2421,54 cal/mol, kesim noktasından ise ΔS değerı -12,14 cal/mol.K olarak bulunmuştur.



Şekil 6.17 $\ln K_c - 1/T$ grafiği ($R^2 = 0,9733$)

Sisteme ait Gibbs serbest enerji değişimi değerleri 25, 32, 39 ve 46 °C için sırası ile 1767,9, 1281,16, 1366,14, 1451,12 cal/mol olarak hesaplanmıştır. Pozitif Gibbs serbest enerji değişimleri prosesin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin olmadığını göstermektedir. ΔH değerinin negatif çıkması prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Mahir Alkan ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışmada da benzer sonuçları elde etmişlerdir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doğal ekosistem insan nüfusunu artık karşılayamaz duruma gelmiştir. Bu yüzden verim artırıcı bazı yöntemler geliştirilmiş ve bu kullanılan yöntemlerin dışında üretilen ürünlerin korunması için pestisit denilen kimyasallar kullanılmaya başlanmıştır. Pestisitler her ne kadar ürünü korusalar da kullanıldıktan sonra atık sularla su toplama havzalarına ve tarım alanlarında ki uygulamalarla çevredeki sulara karışmaları nedeniyle çevre açısından büyük tehdit oluşturmaktadırlar.

Bu çalışmada perlit kullanılarak çevre için önemli bir kirletici olan fungusit özelliğe sahip PCNB pestisitinin giderimi incelenmiştir.

PCNB'nin perlit ile adsorpsiyon denge süresi 12 saat olarak bulunmuştur. Farklı sıcaklık, pH ve başlangıç konsantrasyonun verim üzerinde etkileri incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmüştür. pH değişimi ile yapılan denemelerde asidik ortamda adsorpsiyon verimin arttığı, bazik ortamda verimin azaldığı görülmektedir. Farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan denemelerde başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla verimin azaldığı görülmektedir.

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek üzere 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7×10^{-4} M başlangıç konsantrasyonlarında çalışılmış ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüş ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de pH = 6'da sırası ile % 94,07, % 67,41, % 57,93, % 56,88, olarak gerçekleşmiştir. Düşük derişimlerde görülen yüksek adsorpsiyon verimi pestisit moleküllerinin aktivitelerinin artması ve bu şartlarda pestisit moleküllerinin daha serbest hareket etmeleri ile açıklanabilir. Yüksek derişimlerde pestisit moleküllerinin serbest hareket edememeleri nedeniyle adsorban yüzeyine taşınmalarının zorlaşmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra yapılacak olan çalışmalarda farklı başlangıç konsantrasyonuna karşın kullanılması gereken en düşük orandaki perlit miktarının bulunması yönünde denemeler yapılabilir.

pH'in adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla pH= 2-8 aralığında çalışılmıştır. Asidik ortamda ve konsantrasyonun ($C_0 = 3 \times 10^{-4}$ M) düşük olması nedeniyle adsorpsiyon veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Bazik ortamda adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmektedir. $C_0 = 3 \times 10^{-4}$ M olan sulu çözelti için $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, pH = 2'te adsorpsiyon verimi % 99,23 olarak gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda farklı pH'larda denemeler yapılarak yüksek konsantrasyonlarda ve asidik ortamda adsorpsiyon verimi incelenebilir.

Denge verilerine Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi uygun olmuştur. İzoterm eğrilerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyonun sıcaklık artışıyla çok fazla değişmediği görülmüştür (Çizelge 6.10). İzoterm eğrilerine ait korelasyon katsayılarından denge verilerini Freundlich ve Temkin izoterminin daha iyi temsil ettiği görülmüştür. Giles sınıflandırmasından tüm çalışılan sıcaklıklar için izoterm eğrilerinin L tipi izotermine uyduğu görülmüştür (Şekil 2.3).

Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 1. ve 2. pseudo denklemleri kullanılmış ve elde edilen sonuçlardan sistemin I. mertebeden kinetik ile geliştiği görülmüştür.

Yapılan termodinamik hesaplamalar sonucu ΔH değeri $-2421,54$ cal/mol, ΔS değeri $-12,14$ cal/mol.K olarak bulunmuştur. Negatif ΔH değerleri sistemin ekzotermik olduğunu ispatlamaktadır. Sisteme ait Gibbs serbest enerji değişimi değerleri 25, 32, 39 ve 46 °C için sırası ile 1767,9, 1281,16, 1366,14, 1451,12 cal/mol olarak hesaplanmıştır. ΔG değerlerinin pozitif çıkması prosesin kendiliğinden olma eğilimi olmadığını göstermektedir.

Farklı sıcaklık ve pH ve başlangıç konsantrasyonları ile yapılan denemelerde Türkiye’de bulunabilirliği yüksek olan perlitin pestisit adsorpsiyonu için uygun bir adsorban olduğu düşünülebilir.

Perlitin birçok kullanım alanının olduğu, gün geçtikçe de kullanım alanı çeşitliliğinin arttığı ve dünya perlit rezervinin yaklaşık % 70’inin Türkiye’de olduğu göz önüne alındığında, perlitin ülkemiz için önemli bir cevher olduğu anlaşılmaktadır. Perlit, genellikle % 70’den fazla silis içerdiğinden adsorpsiyon özelliği göstermektedir. Çevre kirliliğinin giderek önem kazandığı ülkemizde, atık suların temizlenmesinde ekonomiklik ve etkinlik açısından adsorpsiyon yönteminin kullanılabilirliği ve perlitin ekonomiye farklı bir yolla kazandırılması düşünülebilir.

Bu çalışmayla farklı sıcaklık, pH ve başlangıç konsantrasyonları incelenmiştir. Bu çalışmanın devamında adsorban olarak kullanılan perlitin çözeltilerdeki miktarları artırılması ve sonuçların incelenmesi uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B.(2005), “Batch Kinetic Study of Sorption of Methylene Blue by Perlite”, Chemical Engineering Journal 106:73–81.
- Aksu, Z. ve Kabasakal, E., (2004), “Batch Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxy-Acetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solution by Granular Activated Carbon”, Separation and Purification Technology, 35(3):223-240.
- Aksu, Z. ve Tezer, S., (2005) “Biosorpsiyon of Reactive Dyes on the Green Alga *Chlorella Vulgaris*”, Process Biochemistry, 40:1347-1361.
- Alkan, M. , Karadaş, M. , Doğan, M. ve Demirbaş, Ö. ,(2005) “Adsorption of CTAB onto Perlite Samples From Aqueous Solutions” , Elsevier Journal of Colloid and Interface Science, Balıkesir.
- Alyüz, B. ve Veli, S., (2005), “Ağır Metal İeren Atık Su Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler”, Sigma, 3:94-105.
- Amin, N. K., (2008), “Removal of Direct Blue-106 Dye from Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics”, Journal of Hazardous Materials,(baskıda)
- Arslan, S., (2009), “Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi ”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Atay, İ.Ö., (2007), “Bazı Pestisitlerin *Ralstoni Eutropha* ile Gideriminin İncelenmesi ”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Bayrak, E.H., (2006), Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Semineri, Sivas.
- Bhattacharyya,K. G. ve Gupta, S. S (2007), “Adsorptive Accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from Water on Montmorillonite: Influence of Acid Activation”, Journal of Colloid and Interface Science, 310:411–424
- Demirbaş, Ö., (2001), “Viktorya Maviinin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Doğan, M., (2001), “Sulu Ortamda Perlitin Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon İzotermlerinin Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Doğan, M. ve Alkan, M.(2001), “Adsorption of Copper(II) onto Perlite”, Journal of Colloid and Interface Science 243: 280–291.
- Doğan, M. ve Alkan, M.(2003), “Adsorption Kinetics of Methyl Violet onto Perlite”, Chemosphere, 50: 517–528

- Doğan, M., Alkan, M.,Türkyılmaz, A. ve Özdemir,Y. (2004), “Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption onto Perlite”, Journal of Hazardous Materials, B109: 141–148
- Gül, T., (2001), “Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Kocaeli.
- Güler, Ç., Uz, H. ve Sur, H.,(1998), Pestisitler; Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 440(37) :54-59.
- Hameed, B. H. ve Rahman, A. A., (2008), “Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material”, Journal of Hazardous Materials, 160(2-3):576–581.
- Kaya, F., (2003), “Hızlı Kentleşme Sürecinde Çevre Sorunları Önemli Boyutlara Ulaşan Şehirlere İlginç Bir Örnek; Ağrı”, Kastamonu Eğitim Dergisi, 13(1):193-206.
- Koroş, B., (2007), “Geleneksel Türk Gıdalarının Adsorpsiyon İzotermelerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Koumanova, B. ve Peeva-Antova, P.,(2002), “Adsorption of p-Chlorophenol from Aqueous Solutions on Bentonite and Perlite”, Journal of Hazardous Materials, A90: 229–234
- Metcalf and Eddy, (2003), “Wastewater Engineering” McGraw Hill, New York, USA.
- Mısırlı, T., (2004), “Kömür Madeni Atıklarından Elde Edilen Adsorbent İle Boyar Madde ve Pestisit Uzaklaştırılması ”,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özgen,Ö.,(2004), “Asetaminofen Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özmen, Y., Aygören, E., Dursun H. Y., Karaca, S., Kismir, A. ve Türkmen, Z., (2006), İSO Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Tarım İlaçları Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Rafatullah, M., Sulaiman,O., Hashim, R. ve Ahmad, A. (2010), “Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption onto Perlite”, Journal of Hazardous Materials 177: 70–80
- Sayın, M.,(1988), Pestisitler ve Toprak, Çevre ve İnsan, Sayı: 3.
- Soydan, B., Erbil,C. ve Saraç, S., (1999), “Teori ve Problemleriyle Fiziksel Kimya”, 1.Baskı, Betaş Yayınları, İstanbul
- Sönmez, S., (2006), “Metal Kaplama Sanayi Atık Sularından Perlit Minerali ile Toplam Krom Gideriminin İncelenmesi ”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri
- Şanlı, Y., (1984), Çevre Sorunları ve Besin Kirlenmesi, S.Ü. Veteriner Fakültesi Dergisi, Sakarya,17-37.

- Şencan, S., (2001), “Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi”, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176.
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., (1997), Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4. Baskı, D.E.Ü Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Şenvar, C., (1977), Kimyasal ve Kinetik Makromoleküller, Marmara Üniversitesi, Yayın No: 435.
- Talip, Z., (2007), “Toryumun Sulu Çözeltilerinin Perlit Üzerine Adsorpsiyonu ”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, Ö. ve Alkan, M. (2010), “Adsorption of Cationic Polyacrylamide onto Sepiolite”, Journal of Hazardous Materials B134: 211–219
- T.Ç.S.V. Yayını, (2003), “Türkiye’nin Çevre Sorunları”, Ankara,5-99.
- Toros, S.,(1976),“Bitki Koruma İlaçlarının Çevreye Bulaşmasının Nedenleri ve Bazı Öneriler”,Tarım İlaçlarının Kullanılması Semineri, O.D.T.Ü Gaziantep Kampüsü, Gaziantep, YayınNo:1.
- Tsezos, M., ve Volesky, B., (1981). “Biosorption of Uranium and Thorium; Biotech and Bioeng”, 23:583-604.
- Turp, S. , Alosman, M. ve Ateş, A. ,(2004), “The Refining of Boron from the Waste Boron Compounds with Helezon System” , IWA LET2004 2nd IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, Prague, Czech Republic.
- Turp, S.M., (2004), “Perlit Adsorpsiyonu Katkısıyla Sıvı Borlu Sudan Helezon Sistemiyle Bor Arıtımının Teknolojik Araştırılması ”, Yüksek lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Sakarya.
- Uğurlu, M. ,(2003), Kağıt Endüstrisi Atık Sularından Lignin ve Fenol’ün Perlit Minerali ile Giderimi” , Ekoloji Çevre Dergisi, Muğla, 12(47):11-16.
- Uslu, O. ve Türkmen, A.,(1987), “Pestisitler”, Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi:1, İzmir.
- Yalgın, S. (1983), “İnşaat Sektöründe Genleşmiş Perlit Kullanımı”, Etibank Yayınları, Ankara.
- Yaron, B., Calvet, R. ve Prost, R., (1996), “Soil Pollution: Processes and Dynamics”, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Yılmaz, N., (2007), “Kil Minerali Bentonit İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu ”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Yörükoğlu, E.,(1997),”Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”,Anadolu Üniversitesi Yayınları,988:58.

Yüksel, F., (2005), “Mikro Gözenekli Katıların İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Weber, J.B. ve Miller, C.T.,(1989), “Organic Chemical Movement over and Through Soil”, Soil Science Society of America, 305–334.

Zhang, D.,Chen, Z.,Xu, Z.,Shen, J., (2009) “Adsorptive Removal of p-chloronitrobenzene (pCNB) by Mesoporous Silica HMS from Aqueous Solution”, International Conference on Energy and Environment Technology, China, 401-404.

İnternet Kaynakları

- [1] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Pestisit>
- [2] <http://www.kimyaevi.org>
- [3] www.tasper.com.tr
- [4] <http://www.scribd.com/doc/8569994/Perlit>
- [5] <http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/kimya/oik603.pdf>
- [6] <http://en.wikipedia.org/wiki/Pentachloronitrobenzene>
- [7] <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/pcnb-ext.html>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi: 18/04/1984

Doğum yeri: Hatay

Lise : 1995-2002 İbni Sina Anadolu lisesi

Lisans : 2002-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 2009-2011 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya Müh. Ana Bilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2010-Devam ediyor Ülker Besler Gıda ve Kimya Sanayi A.Ş