

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL KAYNAKLI AKTİF KARBON İLE
PESTİSİT GİDERİMİ**

Kimya Mühendisi Sabri ARSLAN

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN

İSTANBUL, 2009

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL KAYNAKLI AKTİF KARBON İLE
PESTİSİT GİDERİMİ**

Kimya Mühendisi Sabri ARSLAN

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN
Yrd. Doç. Dr. Gülten ÇETİN

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	xiii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. ADSORPSİYON.....	5
2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri.....	5
2.1.1 Değişim adsorpsiyonu.....	5
2.1.2 Fiziksel adsorpsiyon.....	6
2.1.3 Kimyasal adsorpsiyon.....	6
2.1.4 Biyolojik adsorpsiyon.....	7
2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	8
2.2.1 Adsorbantın yüzey alanı.....	8
2.2.2 Adsorbantın partikül boyutu.....	9
2.2.3 Adsorbat molekülünün büyüklüğü.....	9
2.2.4 Adsorbantın çözünürlüğü.....	9
2.2.5 Adsorpsiyon ortamının pH değeri.....	10
2.2.6 Adsorpsiyon sıcaklığı.....	10
2.2.7 Karıştırma hızı.....	10
2.2.8 Temas süresi.....	11
2.3 Aktif Karbon.....	11
2.4 Adsorpsiyon İzotermi.....	14
2.4.1 Freundlich izotermi.....	14
2.4.2 Langmuir izotermi.....	15
2.4.3 Temkin izotermi.....	15
2.4.4 Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi.....	16
2.5 Giles Sınıflandırması.....	16
2.6 Adsorpsiyon Kinetiği.....	18
3. PESTİSİTLER.....	20
3.1 Pestisitlerin Tarihçesi.....	22
3.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	24
3.2.1 Formülasyon şekillerine göre.....	24
3.2.2 Etkiledikleri zararlı gruplarına göre.....	25

3.2.3	Kullanma tekniğine göre.....	25
3.2.4	Etkilediği zararlıının biyolojik dönemine göre.....	25
3.2.5	Zararlılara etki yollarına göre.....	26
3.2.6	Toksik özelliklerine göre.....	26
3.2.7	Kontrol ettiği zararlıının bulunduğu yere ve konukçunun durumuna göre	26
3.2.8	İlacın fiziki haline göre.....	27
3.3	Pestisitlerin Önemi	27
3.4	Pestisitlerin Çevreye Etkileri.....	28
3.5	Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkileri.....	30
3.6	Türkiye’de Pestisit Kullanımı.....	32
3.7	Dünyada Pestisit Kullanımı.....	33
4.	KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	37
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	46
5.1	2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D)	46
5.2	Adsorban Madde (Aktif Karbon)	47
5.3	Kullanılan Cihazlar.....	52
5.4	Yöntem.....	52
5.5	Adsorpsiyon İzotermi.....	55
5.6	Giles Sınıflandırması.....	63
5.7	pH Etkisi.....	64
5.8	Adsorpsiyon Kinetiği.....	65
5.9	Termodinamik Hesaplamalar.....	71
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	73
	KAYNAKLAR.....	75
	İNTERNET KAYNAKLARI.....	79
	ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGE LİSTESİ

% A	Adsorpsiyon miktarı (yüzde olarak)
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
ΔH	Entalpi değişimi
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi
k_1	Pseudo I. dereceden denklem sabiti
k_2	Pseudo II. dereceden denklem sabiti
K_c	Denge sabiti
K_F	Adsorban kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon modeli sabiti
K_T	Temkin izotermi denge sabiti
m	Adsorban miktarı
n	Freundlich izoterm sabiti
Q_0	Langmuir izoterm sabiti
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
R	İdeal gaz sabiti
R_L	Dağılma sabiti
ΔS	Entropi değişimi
T	Sıcaklık
V	Çözelti hacmi
y	Kalibrasyon eğrisine ait sabit
z	Kalibrasyon eğrisine ait sabit

KISALTMA LİSTESİ

ACCAW	Cicer Arietinum (nohut) atığından elde edilen aktif karbon
ACCPH	Ceiba Pentandra (tropik bir ağaç) kabuklarından elde edilen aktif karbon
ACF	Aktif karbon fiber
ACPAH	Phaseolus Aureus (bir çeşit fasulye) kabuklarından elde edilen aktif karbon
ADI	Kabul edilebilir günlük alım
AE	Aerosoller
BM	Birleşmiş Milletler
CAC	Ticari aktif karbon
CF	Karbofuran
CSAC	Hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbon
DP	Toz ilaçlar
DS	Kuru tohum ilaçları
EC	Emülsiyon konsantre ilaçlar
EPA	Çevre koruma ajansı
FTIR	Fourier Transform Infrared
GAC	Granüler aktif karbon
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
MP	Metil paration
MRL	Maksimum kalıntı limitleri
nm	Nanometre
PCP	Paraklorofenol
RB	Zehirli yemler
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SC	Akıcı konsantre ilaçlar
SP	Suda çözünen toz ilaçlar
TCP	2,4,6-trichlorophenol
WG	Suda dağılabilen granül
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
WP	Islanabilir toz ilaçlar

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Hindistan cevizi esaslı aktif karbonun SEM şekli.....	12
Şekil 2.2	Aktive edilmiş odun esaslı aktif karbonun SEM şekli.....	12
Şekil 2.3	Aktif karbon yüzeyine moleküllerin adsorplanma işlemi.....	13
Şekil 2.4	Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri.....	17
Şekil 3.1	Pestisit kalıntılarının çevrimi.....	30
Şekil 3.2	Pestisit gruplarına göre dünyada tarım ilaçları kullanımı.....	34
Şekil 3.3	Dünyada formülasyonlarına göre pestisit kullanımı.....	34
Şekil 3.4	Dünyada genelinde pestisit kullanımı.....	35
Şekil 3.5	Ürünlere göre dünyada pestisit kullanımı, 2003.....	36
Şekil 5.1	2,4-D molekülünün açık şekli.....	46
Şekil 5.2	Kestane kabuğunun SEM görüntüleri.....	48
Şekil 5.3	Kestane kabuğunun başlangıçtaki FTIR eğrisi.....	49
Şekil 5.4	Kestane kabuğunun karbonizasyon işleminden sonraki FTIR eğrisi...	50
Şekil 5.5	Kestane kabuğunun deneyden sonraki FTIR eğrisi.....	51
Şekil 5.6	C ₀ ile A ₀ arasında çizilen kalibrasyon eğrisi.....	53
Şekil 5.7	Konsantrasyon zaman grafiği.....	54
Şekil 5.8	Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi.....	57
Şekil 5.9	25 °C'deki Freundlich izotermi.....	57
Şekil 5.10	Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi.....	58
Şekil 5.11	25 °C'deki Langmuir izotermi.....	59
Şekil 5.12	Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi.....	60
Şekil 5.13	25 °C'deki Temkin izotermi.....	60
Şekil 5.14	Farklı sıcaklıklardaki Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi.....	62
Şekil 5.15	25 °C'deki Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi.....	62
Şekil 5.16	Farklı sıcaklıklardaki Giles izotermi.....	64
Şekil 5.17	pH-% A grafiği.....	65
Şekil 5.18	Farklı başlangıç konsantrasyonları için I. mertebeden Pseudo grafiği.	67
Şekil 5.19	Farklı başlangıç konsantrasyonları için II. mertebeden Pseudo grafiği.....	68
Şekil 5.20	Farklı başlangıç konsantrasyonları için partikül içi difüzyon modeli grafiği.....	70
Şekil 5.21	lnK-1/T grafiği.....	72

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	7
Çizelge 2.2	R_L değerleri ile izoterm tipi arasındaki ilişki.....	15
Çizelge 3.1	Hastalık, zararlı ve yabancı otların dünya genelinde neden olduğu ürün kayıpları.....	27
Çizelge 3.2	AB ülkelerinde ekili araziye hektar başına düşen miktar ve Türkiye ile kıyaslaması.....	32
Çizelge 3.3	Türkiye’de ruhsatlı tarım ilaçlarının dağılımı.....	33
Çizelge 5.1	2,4-D’nin bazı kimyasal özellikleri.....	46
Çizelge 5.2	Denge konsantrasyonu (C_e) zaman verileri.....	54
Çizelge 5.3	Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi değerleri.....	55
Çizelge 5.4	Farklı sıcaklıklardaki $\log C_e$ değerleri.....	56
Çizelge 5.5	Farklı sıcaklıklardaki $\log q_e$ değerleri.....	56
Çizelge 5.6	Farklı sıcaklıklardaki C_e / q_e değerleri.....	58
Çizelge 5.7	Farklı sıcaklıklardaki $\ln C_e$ değerleri.....	59
Çizelge 5.8	Farklı sıcaklıklardaki ε^2 değerleri.....	61
Çizelge 5.9	Farklı sıcaklıklardaki $\ln q_e$ değerleri.....	61
Çizelge 5.10	Adsorpsiyon izotermine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları.....	63
Çizelge 5.11	Farklı sıcaklıklardaki Giles sınıflandırması verileri.....	63
Çizelge 5.12	25 $^{\circ}$ C’deki pH-konsantrasyon değerleri.....	65
Çizelge 5.13	Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki q değerleri.....	66
Çizelge 5.14	Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $\ln q_e - q_t$ değerleri (25 $^{\circ}$ C).....	66
Çizelge 5.15	Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki t/q_t değerleri.....	68
Çizelge 5.16	Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $t^{1/2} - q_t$ değerleri.....	69
Çizelge 5.17	Adsorpsiyon kinetiğine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları.....	71
Çizelge 5.18	Farklı sıcaklıklar için $\ln K$ değerleri.....	72

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın her aşamasında büyük desteğini ve yardımlarını gördüğüm, teşvik ve önerileriyle bana her konuda yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bütün eğitim hayatım boyunca gösterdikleri sabır, hoşgörü, maddi ve manevi destekleri için değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Pestisitler zararlıların kontrolü amacıyla bir araç olarak pek çok ülkede modern tarımın ayrılmaz bir parçasıdır. Pestisit kullanımındaki artış çevreyi ve su kaynaklarını gündün güne daha çok kirletmektedir.

Aktif karbon geniş yüzey alanı ve gözenekliliği sayesinde sulu çözeltilerden pestisitlerin uzaklaştırılması için çok etkili bir adsorbandır. Ama aktif karbonun yüksek maliyeti çeşitli amaçlar için kullanımını sınırlandırabilmektedir. Bundan dolayı aktif karbona alternatif olabilecek düşük maliyetli adsorbanlar araştırılmaktadır.

Bu çalışmada 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin (2,4-D) sulu çözeltiden uzaklaştırılması için karbonize edilmiş kestane kabuklarından faydalanılmıştır. 2,4-D adsorpsiyonunu etkileyen başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi farklı sıcaklıklardaki denge verilerini incelemek için kullanılmıştır. Denge verilerini çalışılan tüm sıcaklıklarda Temkin izotermi daha iyi temsil etmiştir. Deneysel verilere Pseudo I. derece, Pseudo II. derecede kinetik modelleri ile partikül içi difüzyon modeli uygulanmış ve reaksiyon kinetiğinin Pseudo II. dereceden kinetik modelini takip ettiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, 2,4-D, İzoterm, Pestisit.

ABSTRACT

Pesticides are an integral part of modern agriculture in most countries as a tool for controlling pests. Increasing use of pesticides is polluting environment and water resources day by day.

Active carbon is very efficient adsorbent for removing pesticides from aqueous solutions thanks to its high surface area and porosity. However, the high cost of active carbon can be sometimes restricted for several purposes. Therefore low cost adsorbents have been investigated as an alternative to active carbon.

In this study, carbonized chestnut shells have been utilized for the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) pesticide from aqueous solution. Factors influencing 2,4-D 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 the Temkin isotherm in the studied concentration range of 2,4-D at all the temperatures studied. Pseudo first order, pseudo second order kinetic models and the intraparticle diffusion model were applied to the experimental data and the adsorption kinetics was found to follow the pseudo second order kinetic model.

Keywords: Adsorption, 2,4-D, Isotherm, Pesticide.

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği tüm dünya uluslarının yüz yüze olduğu temel problemlerden biridir. Başlangıcı çok eski tarihlere dayanmakla birlikte insanların sebep olduğu çevresel sorunlar sanayileşmenin başlamasıyla hız kazanmıştır (Omer, 2008).

Baş döndürücü bir hızla artan sanayileşme ve teknolojideki gelişmeler, nüfusun hızla artması ve buna bağlı olarak bitmez gibi görünen doğal kaynakların hızla tükenmesi çevre konusunu dünya gündeminin ilk sıralarına yerleştirmiştir. Çevre kirliliğinin sınır tanımaz özellikte oluşu da bu sorunu küresel bir hale getirmiştir. Dünyadaki mevcut kirliliğin % 50'sinin son 35 yılda meydana geldiği düşünülürse olayın ciddiyeti daha iyi anlaşılakta ve bütün dünya ülkelerinin çevre sorunlarına karşı el birliği ile mücadele etme zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır.

Doğal kaynakların bilinçsiz tüketilmesi ve kullanılması 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 ulaşınca, insanların doğa ile uzlaşması artık kaçınılmaz hale gelmiş ve tüm dünya ülkeleri çevreyi düzenli kullanma üzerine odaklanmıştır. Böylece Birleşmiş Milletler (BM) 1972 yılında Stockholm'de Dünya Çevre Sorunları Konferansı düzenlemiş ve bütün ülkelerde çevre eğitiminin önemi vurgulanmıştır. Daha sonra dünya genelinde çeşitli sivil toplum örgütleri kurularak, topluma çevre bilinci kazandırılmaya çalışılmıştır (Kaya, 2003).

Temeli 1972 Stockholm Konferansında atılan sürdürülebilir kalkınma, insan sağlığını ve doğal dengeyi koruyarak sürekli bir ekonomik kalkınmaya imkan verecek şekilde doğal kaynakların akılcı bir şekilde yönetimini sağlamak ve gelecek nesillere yakışır bir doğal, fiziki ve sosyal çevre bırakmak yaklaşımıdır. Böyle bir yaklaşım kalkınmanın her aşamasında küresel anlamda ekonomik ve sosyal politikaların çevre politikaları ile birlikte ele alınmasını gerektirmektedir. Sürdürülebilir kalkınma yolunda, insan yerleşmelerinin çevre ile bağlantısının kurulmasını amaç edinen ilk HABİTAT toplantısı 1976 yılında Kanada'nın Vancouver kentinde gerçekleşmiştir. Bu toplantı yerleşme sorunlarının önemini dünyanın gündemine getirmekte çok etkili bir işlev görmüştür. Yine aynı amaçla BM tarafından 20 yıl sonra 1996 yılında İstanbul'da dünyada sürdürülebilir bir yerleşme sistemi oluşturmak ve herkese yeterli konut sağlanması konularında küresel bir eylem planı oluşturmak amacıyla HABİTAT II Konferansı toplanmıştır. Bunun dışında 1992 yılında dünya zirvesi olarak anılan 179 ülkeden 117 devlet başkanının katıldığı Rio

Konferansı düzenlenmiştir. 2002 yılında ise Güney Afrika'nın Johannesburg kentinde "BM Çevre ve Kalkınma Konferansı Kararlarında "On yıllık İlerleme ve Gelişme" konulu Dünya Sürdürülebilir Kalkınma Zirvesi toplanmıştır [1].

İnsanın çevreyi değiştirmesi ve onu kendine uydurmaya çalışması, çevre sorunlarına ve çevre kirlenmesine neden olurken, söz konusu bu sorunlar gerek dünya gerekse ülkemiz gündeminde önemli bir yer tutarak ciddi problemler haline gelmiştir. Doğal çevrenin gelişigüzel ve hor kullanılması, dönüşü zor ve telafisi oldukça güç, hatta imkânsız olan sorunlarla karşı karşıya kalınmasına yol açmıştır. Doğa karşısında sorumsuz ve saygısız tutumumuz, bilim ve teknoloji yardımıyla olağanüstü boyutlara ulaşmıştır. Tabiatı insanın istediği gibi sömürebileceği bitmez tükenmez bir kaynak; bilim ve teknolojiyi de bu sömürünün en önemli aracı olarak gören dünya görüşü, insan-çevre uyumunu bozmuş, giderek artan çevre sorunlarının kaynağı olmuştur.

Bugün için gereken tedbirler alınmazsa, dünyamızın geleceği pek de iç açıcı değildir. Dünyamız üzerinde gelişen olumsuz olaylara kısa bir göz attığımızda sonuç gerçekten ürkütücüdür. Dünyada her yıl 100 hayvan ve bitki türünün nesli tükenmektedir. Her yıl sağlık koşullarının yetersizliği ve açlık yüzünden 13.5 milyon çocuk ölmektedir. Dünya nüfusunun % 40'ını barındıran 80 ülke şimdiden su sıkıntısı çekmektedir. Tropikal ormanlar yok olmakta ve çölleşme hızla yayılmaktadır.

Dünyamızı bekleyen tehlikelerden bazıları ise şunlardır; 20 yıl içinde tarım alanlarının % 20'si toprak erozyonu ile kaybolacaktır. 20-30 yıl içinde radyasyondan dolayı cilt kanserinden en az 40 milyon insan hayatını kaybedecektir. 1978 yılında mevcut olan 2.5 milyar hektar sık ormanın, 2000'li yılların başında % 40'ı yok olabilecektir (Kaya, 2003).

Dünyamızı tehdit eden söz konusu olumsuzluklar dikkate alındığında, çevre sorunlarının yılda bir hafta süre ile çevre haftasında tartışılmasının yeterli olamadığı açıkça anlaşılmaktadır. Ayrıca bu haftalar "Yerlere çöp atmayınız", "Denizleri kirlitemeyiniz" gibi basit söylemlerle geçiştirilemez. Teknolojinin gelişmesine paralel olarak artan çevre kirliliğinden birinci derecede sanayileşmiş ülkeler sorumludur. Başta sanayi olmak üzere insanların tüm ekonomik ve yaşamsal faaliyetleri sonucu ortaya çıkan zehirli kimyasallar ve tehlikeli atıkların küresel ortama verdikleri zararda önemli boyuttadır. Özellikle zehirli kimyasalların ve tehlikeli atıkların sanayi üretimi sırasında ve sonrasında, kontrolsüz şekilde doğaya bırakılması dünyada geri dönüşü imkansız zararlara yol açmaktadır.

Dünyada besin maddelerinin tamamı ile sanayi hammaddelerinin %85'i ormanlar, otlaklar, balık yatakları ve tarım alanları tarafından sağlanmaktadır. Aşırı orman kaybı, erozyon, okyanus ve yeraltı sularının sanayileşme ve tarım ilaçlarının kullanımı nedeniyle aşırı kirlenmesi sonucunda dünyada önümüzdeki yıllarda ciddi bir yiyecek kıtlığı beklenilmektedir (Kaya, 2003).

Günümüzde temel ekolojik sıkıntıların en önemli kaynağı insan nüfusunun doğal ekosistemlerin besleyemeyeceği kadar artmasıdır. Nüfus artışı ile birlikte yeni tarlalar açılmıştır. Yalnız kullanılan tarım alanları gerekli talebi karşılamadığından verim arttırıcı yöntemler geliştirilmiştir. 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 civardaki sulara karışmaları nedeniyle çevre açısından büyük tehdit oluşturmaktadırlar (Mısırlı, 2004).

Pestisitler her tür zararlı böcek ve haşerenin yok edilmesi, uzaklaştırılması veya azaltılmasına yönelik olarak kullanılan ve bitki düzenleyici, kurutucu veya yaprak dökücü olarak kullanılan madde veya madde karışımlarıdır (Binici vd., 2007).

Günlük hayatta kullandığımız 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 ayırık ot öldürücüler ve yüzme havuzu kimyasalları örnek olarak sayılabilir. Pestisitlerin % 80'i böcek öldürücü ve haşere kovucu, % 15'i bitki öldürücü, % 1.46'ı fungusit ve % 3.54'ü diğer şekillerde olmak üzere kullanılmaktadırlar (Mısırlı, 2004).

Tarımda yüksek verim elde etmek için pestisit kullanımı giderek artmaktadır. Küresel pestisit satışları 1985 yılında 20.5 milyar dolar iken bu rakam 2001 yılında 31.8 milyar dolara yükselmiştir. Bununla birlikte toplam satış 1995 yılında en yüksek rakama ulaşmış ve 37.6 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir (Chrisman vd., 2008).

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 (Mısırlı, 2004).

Tarım, ormancılık ve evsel aktivitelerde pestisit kullanımının artması su kaynaklarını kirletmektedir. Tarım ve orman alanlarında kullanılan bu kimyasalların birikmesi ve yağmur suları vb. hava olayları sonucu taşınması su kaynaklarındaki pestisit varlığının temel nedenidir. Geniş bir kullanım alanına sahip pestisit türleri (karbofuran, metil paraton vb.) yüzey ve yeraltı sularında en sık bulunan kimyasallardır (Memon vd., 2007).

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 (Mısırlı, 2004).

Aktif karbonla yapılan adsorpsiyon pestisit ve diğer tehlikeli kimyasalların giderilerek su kaynaklarının saflaştırılmasında en yaygın kullanılan teknolojidir. Ancak aktif karbonun yüksek maliyetli oluşu birçok uygulamada kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle bilim adamları ticari aktif karbon yerine alternatif kaynaklardan aktif karbon elde etmek için çalışmaya başlamışlar ve pek çok madde ile çalışarak iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Bunlardan bazıları; tarımsal ürünlerden elde edilen kabuk, çekirdek gibi kısımlar, atık maddeler ve madenlerden arta kalan kısımlardır. Her ne kadar son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalar artmış olsa da sudaki kirliliklerin giderilmesi için bu konuda daha çok çalışma yapılarak daha ekonomik ve uygun adsorban maddeler bulunmasına ihtiyaç duyulmaktadır (Memon vd., 2007).

Bu çalışmanın amacı kestane kabuğundan elde edilen ucuz bir adsorban madde yardımıyla pestisit giderimi yapmaktır. Sonuçta aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi belirlenerek bunun hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiş, ayrıca sistemi etkileyen sıcaklık, pH gibi parametreler araştırılmıştır.

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].

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbat denir. Adsorbatlar bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbandır. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

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

Adsorpsiyon maddenin sınır yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesi durumundan ileri gelir. Konsantrasyonun artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayı birbirine karıştırılmamalıdır. Absorpsiyonda madde absorban içine doğru yayılırken adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde birikme olur (Mısırlı, 2004).

2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetten ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltilen o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltilen 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 Walls çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur.

2.1.1 Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir.

Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbat yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir.

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 aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına sebep olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir.

Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketli durumdadır. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kJ/mol 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış 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.

2.1.3 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağlıdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi $10-50 \text{ kcal/mol}$ 'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır (Yılmaz, 2007).

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısı veren) 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. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Yılmaz, 2007)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş 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	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Aktif merkez alanının tayini için

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 çökelme) ifade eder. Biyosorpsiyonun başlıca tercih sebepleri arasında yüksek seçicilik ve verim, uygun fiyat ve iyi giderme verimi sayılabilir. Biyosorpsiyon genellikle atık sulardan ağır metal arıtımında kullanılmasına rağmen kirlenmiş doğal sular ve endüstriyel atıklardan organiklerin giderimi konusunda da gelecek vaad eden bir teknolojidir. Hem canlı hem de ölü biokütle (ısı ile öldürülmüş, kurutulmuş, asit ve/veya

kimyasal olarak muamele görmüş) tehlikeli organiklerin gideriminde kullanılabilir. Hem canlı hem de ölü organizmaların biyosorptif proseslerde kullanılabileceğine ilişkin yürütülen çalışmalardan birçok araştırmacı bahsetmiştir.

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 rejenerasyonları basittir. İnaktive edilmiş biokütle tarafından bağlanma mekanizması kirleticinin kimyasal özelliklerine (tür, büyüklük, iyonik yük), biokütle türüne, hazırlanışına, spesifik yüzey özelliklerine ve çevre koşullarına bağlıdır.

Bununla beraber, biyosorban olarak sadece ölü ve canlı mikroorganizmalar kullanılmamaktadır. Bol miktarda bulunan hammaddeler veya diğer endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar biyosorban olarak kullanılabilirler ve iyon değiştirici reçinelerin performansıyla karşılaştırılabilecek düzeylerde performans gösterebilirler. Ağaç kabuğu, lignin ve yer fıstığı kabuğu gibi cansız biyosorbanların yanı sıra mantar, bakteri, maya, yosun, sucul bitkiler ve alg gibi canlı bioküteller de biyosorban 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.

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 (Yılmaz, 2007).

2.2.2 Adsorbantın 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 adsorbantın dozajı ile yaklaşık lineer 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. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı, granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür.

2.2.3 Adsorbant molekülünün büyüklüğü

Adsorbant molekülleri bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbondaki 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 adsorbant 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 porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır (Yılmaz, 2007).

2.2.4 Adsorbantın çözünürlüğü

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

Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbant-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. 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 (Yılmaz, 2007).

2.2.5 Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı bir veya birkaç 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.

2.2.6 Adsorpsiyon sıcaklığı

Birçok 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.

2.2.7 Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por 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 sınırlayan etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Yılmaz, 2007).

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, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir (Yılmaz, 2007).

2.3 Aktif Karbon

Aktif karbon, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısı ile atık sulardaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan en popüler adsorbandır ve doğal ve sentetik çok sayıda organik hammaddeden üretilebilmektedir (Ip vd., 2008). Bu maddelerden bazıları; odun, linyit, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi bitkisel kabuklardır (Newcombe ve Dixon, 2006).

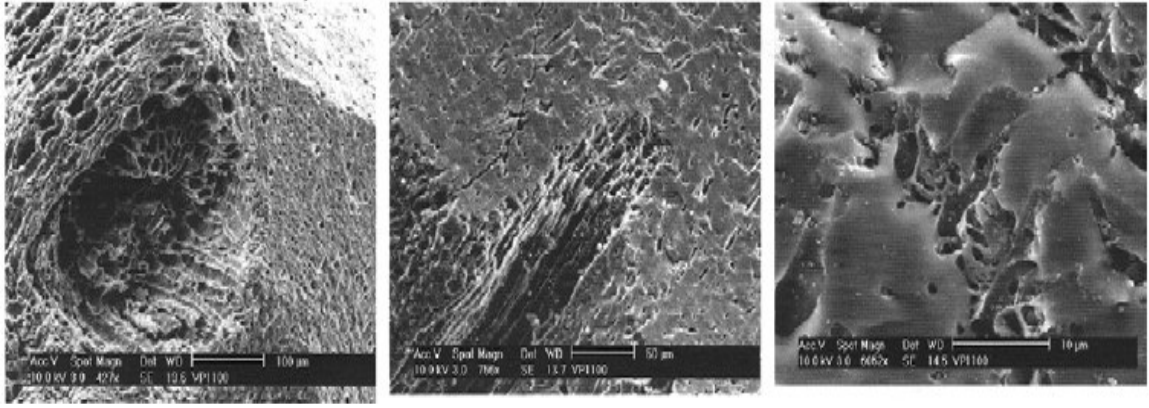
1900'lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün bile hala geçerli olan aktif karbon üretiminin iki temel prensibini açıklamaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur. 1920 yılından sonra, ilk olarak, aktif kömür su arıtılmasında kullanılmaya başlanmış, fakat yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Ancak, 1927 yılında Almanya'da içme suyundaki klorofenol kokusu büyük problem yarattığından, şehir suyunun hazırlanması sırasında aktif karbon kullanımı da büyük önem kazanmıştır. Aktif karbon, 1929 yılında Hamm Water Works'da granüler formda, bundan bağımsız olarak 1930'da Harrison tarafından Michigan Bay City'de, yine 1929 yılında Spalding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla toz halinde kullanılmıştır. 1932 yılına gelindiğinde Amerika'da 400 fabrika, 1943 yılında ise yaklaşık 1200 fabrika istenmeyen kokuların kontrolünde aktif karbonu kullanmıştır [2].

Aktif karbon çok geniş bir yüzey alanına sahip gözenekli bir maddedir. Bir çay kaşığı iyi kalite toz aktif karbonun iç yüzeyi bir futbol sahasından daha geniş olmasına rağmen dış yüzeyi bu değer yüzde birinden daha küçüktür. Geniş iç yüzey hedef kirleticilerin büyük bir çoğunluğunun adsorplanmasını sağlar. Gözenek büyüklüğüne göre aktif karbondaki gözenekler 4 gruba ayrılabilir;

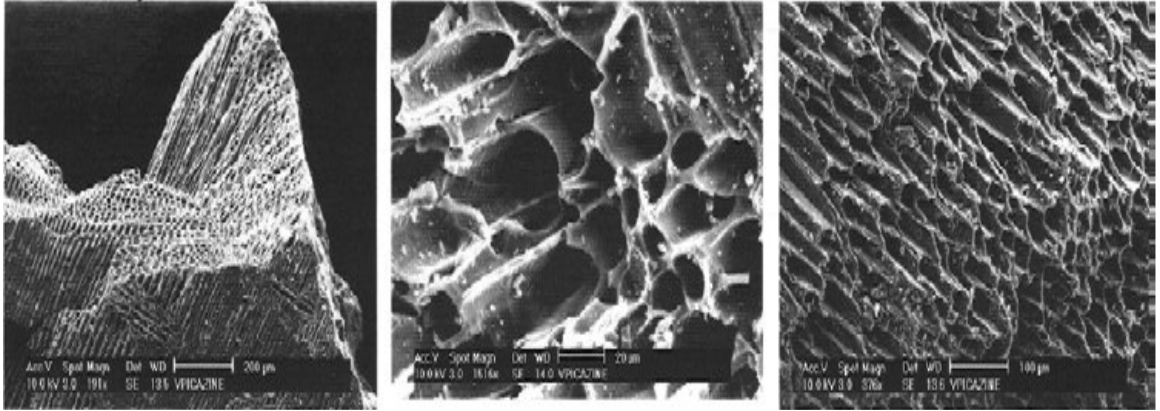
- 1- Birincil mikro gözenekler, < 0.8 nanometre (nm),
- 2- İkincil mikro gözenekler, 0.8 nm- 2 nm,

- 3- Mezo gözenekler, 2 nm -50 nm,
- 4- Makro gözenekler, > 50 nm.

Hammaddenin kimyasal bileşimi, yapıdaki küçük değişimler ve aktivasyon koşulları; elde edilen aktif karbonun fiziksel özelliklerinde büyük değişikliklere yol açar. Şekil 2.1’de hindistan cevizi esaslı aktif karbonun taramalı elektron mikroskobundaki (SEM) şekli görülmektedir. Şekil 2.2’de ise aktive edilmiş (kimyasal aktivasyon) odun esaslı aktif karbonun SEM şekli görülmektedir. Birinci şekildeki aktif karbonun dış yüzeyi, diğer aktif karbona kıyasla daha az gözenekli ve gözenek çapı daha küçüktür. Bu farklılığı yaratan hammaddelerin farklı olmasının yanında ikinci şekildeki aktif karbonun kimyasal aktivasyonla aktive edilmesi olabilir (Newcombe ve Dixon, 2006).



Şekil 2.1 Hindistan cevizi esaslı aktif karbonun SEM şekli (Newcombe ve Dixon, 2006)



Şekil 2.2 Aktive edilmiş (kimyasal aktivasyon) odun esaslı aktif karbonun SEM şekli (Newcombe ve Dixon, 2006)

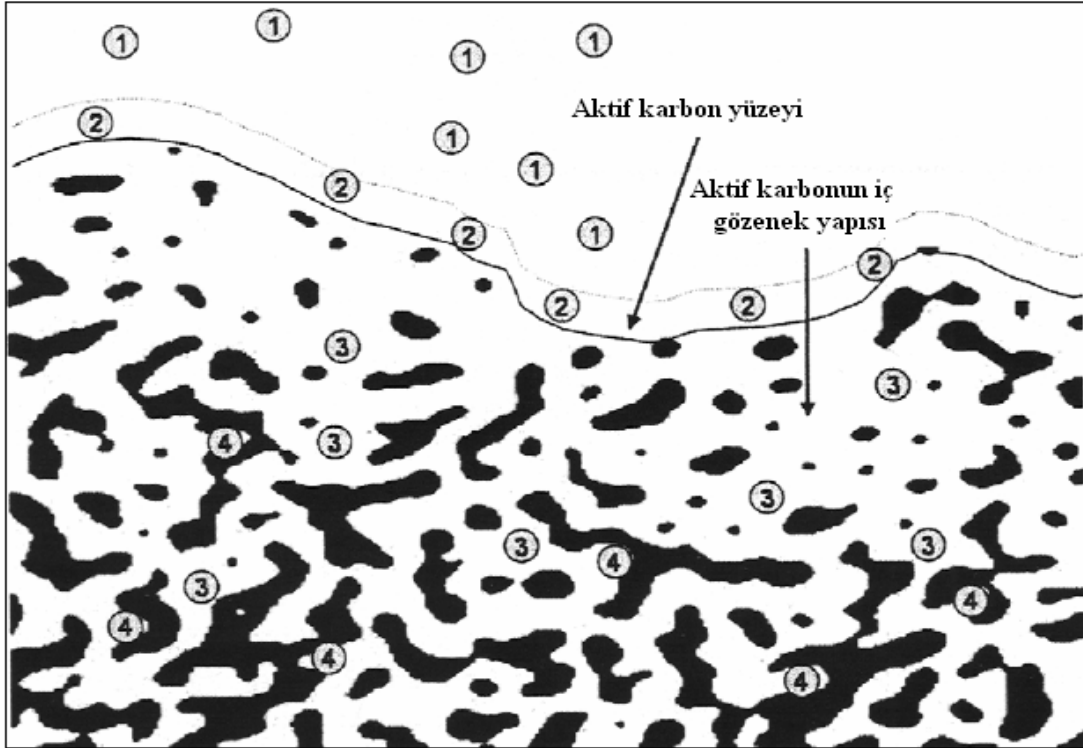
İstenmeyen maddelerin (kirleticiler) aktif karbon tarafından giderilmesi karmaşık bir süreçtir. Şekil 2.3’te adsorpsiyon işleminin ana hatlarıyla nasıl gerçekleştiği şematik olarak görülmektedir.

Bu olay 4 adımda gerçekleşir;

- 1- Aktif karbon uzaklaştırılmak istenen maddeyi yüzeyine doğru çeker,
- 2- Yüzeyde ince bir film tabakası oluşur,
- 3- Madde aktif karbon gözeneklerinden içeri doğru girmeye başlar.
- 4- Madde çözeltiden ayrılır ve aktif karbon tarafından adsorplanır.

Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar;

- 1- Toz halindeki aktif karbonlar,
- 2- Granüle aktif karbonlar,
- 3- Pelet halindeki aktif karbonlardır (Newcombe ve Dixon, 2006).



Şekil 2.3 Aktif karbon yüzeyine moleküllerin adsorplanma işlemi (Newcombe ve Dixon, 2006)

Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

- 1- Belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye,
- 2- Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır [2].

2.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorban yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır ve adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimi, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarına karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir (Yılmaz, 2007).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sisteminin optimizasyonu ile adsorbat adsorban ilişkisinin tanımlanması açısından son derece önemlidir ve adsorpsiyon prosesi dengeye ulaşırken adsorbatın katı ve sıvı faz arasında nasıl dağıldığını gösterir. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur. Bunlardan en yaygın kullanılanları; Freundlich ve Langmuir izotermidir (Hameed ve Rahman, 2008; Kuo vd., 2008).

Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir izotermiyle birlikte Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi de ele alınmıştır.

2.4.1 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki ideal olmayan adsorpsiyon için olduğu kadar çok tabakalı adsorpsiyon için de kullanılabilir. Bu izoterm;

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

şeklinde ifade edilir. Burada C_e (mg/ml) denge konsantrasyonu, q_e (mg/g) birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını göstermektedir. K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) ve n ise Freundlich izoterm sabitleridir. Denklemin lineer hale getirilmesi için her iki tarafın da logaritması alınır ve Freundlich denkliği;

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

haline dönüşür. Log q_e ile log C_e arasında çizilen grafikte doğrunun eğiminden n , kesim noktasından ise K_F sabiti bulunur (Rao vd., 2009; Bulut vd., 2008; Memon vd., 2007).

2.4.2 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi yüzey üzerinde gerçekleşen tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Bu model adsorpsiyonun dengeli (üniform) olarak gerçekleştiğini ve adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra adsorbana madde giriş çıkışı (transmigasyon) olmadığını varsayar.

Langmuir izoterminin lineer 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.

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

Burada b Langmuir sabiti, C_0 başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir. Eğer R_L 0-1 arasında çıkarsa bu durum adsorpsiyonun elverişliliğine işaret eder (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 R_L değerleri ile izoterm tipi arasındaki ilişki (Hameed ve Rahman, 2008)

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.4.3 Temkin izotermi

Temkin ve Pyzhev adsorpsiyon ısısı ve adsorban-adsorbat etkileşiminin adsorpsiyon izotermi üzerindeki etkisi üzerinde çalışmışlardır. Temkin izoterm eşitliği;

$$q_e = (RT/b)\ln(K_T C_e) \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Denklemin lineer hali;

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (2.6)$$

şekline dönüşür.

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

2.4.4 Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi

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;

$$\ln q_e = \ln Q_s - B\varepsilon^2 \quad (2.7)$$

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.

$$\varepsilon = RT \ln (1 + (1/C_e)) \quad (2.8)$$

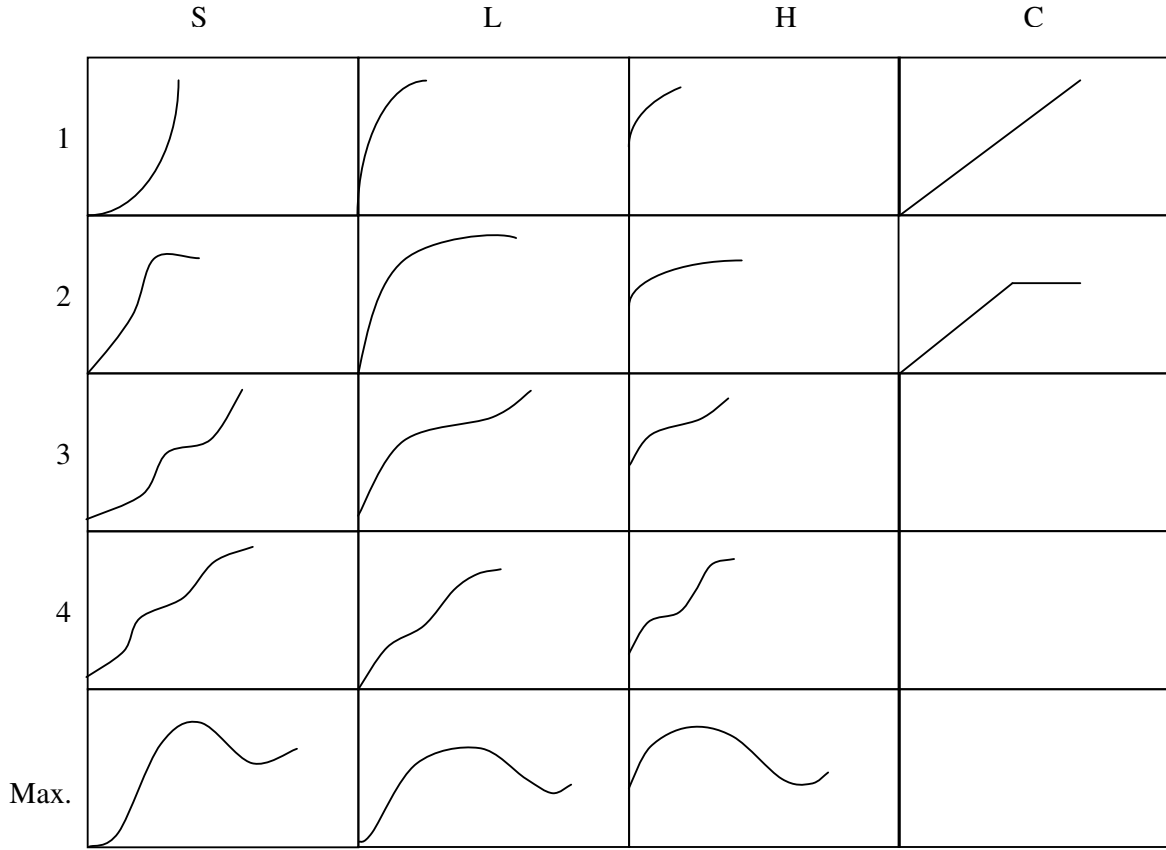
Burada T sıcaklık (K), R gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), C_e ise denge konsantrasyonunu ifade eder (Amin, 2008).

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 izotermi olarak adlandırılır.

Çözücü çözünen adsorban sistemi adsorpsiyon mekanizması ile adsorpsiyon izoterminin şekli arasındaki ilişki 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 (Şekil 2.4).

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



Şekil 2.4 Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri (Özgen, 2004).

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 karardır.

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 çözeltideki 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 izoterimde 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 izotermelerine 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 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.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.9)$$

Burada q_e denge durumunda, q_t (mg/g) herhangi bir t anında birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını ifade etmektedir. K_1 ise denkleme ait sabittir ve eğimden hesaplanır.

İkinci dereceden Pseudo denklemi;

$$t / q_t = (1 / k_2 q_e^2) + (t / q_e) \quad (2.10)$$

Burada k_2 denkleme ait sabittir. Eğer ikinci dereceden Pseudo denklemi uygulanabiliyorsa t / q_t ile t arasındaki grafik lineer olmalıdır.

Bu sayede k_2 ve q_e eğim ve kesim noktasından kolaylıkla hesaplanabilir (Amin, 2008; Bulut vd., 2008; Hameed ve Rahman, 2008; Thinakaran vd., 2008).

Birinci ve ikinci dereceden Pseudo denklemleri difüzyon mekanizmasını açıklayamadığından difüzyon mekanizmasının açığa kavuşması 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. Bu eşitlik;

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (2.11)$$

şeklinde gösterilir. Burada q_t t anında adsorplanan adsorbat derişimi, k_i partikül içi difüzyon katsayısı, c ise adsorpsiyon miktarını veren bir sabittir (Akhtar vd., 2007; Amin, 2008; Hameed ve Rahman, 2008; Thinakaran vd., 2008).

3. PESTİSİTLER

Pestisitler, tarım ürünlerine üretim, hasat, depolama ve taşıma esnasında zarar veren herhangi bir zararlıyı kontrol etmek veya bunların zararlarını önlemek üzere uygulanan ürünlerdir (Özmen vd., 2006). Pestisit; kimyasal bir madde veya madde karışımı, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, anti mikrobik, dezenfektan ya da herhangi bir araç olabilir. Zararlı organizmalar; insanların besin kaynaklarına ve mal varlıklarına zarar veren, hastalık yayan böcekler, bitki patojenleri, yabancı otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar veya mikroplar olabilirler [3].

Pestisit yabancı kaynaklı bir kelime olup, pest=zararlı, cide=öldürücü olmak üzere zararlıları öldürücü anlamına gelmektedir (Özmen vd., 2006).

Pestisitler 20. yüzyılda dünyanın pek çok yerinde tarımsal üretimin ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Bakır, kükürt, kurşun gibi element temelli inorganik pestisitler 1940'larda organik kimyada üretilmeye başlanan sentetik pestisitlerin yolunu açmıştır. Bu tarihten itibaren çok sayıda diğer pestisit çeşidi geliştirilmiş ve tarım alanlarında kullanılmaya başlanmıştır (Galt, 2008).

Pestisitlerin tarım ürünlerinin verimliliğinin artırılmasında, yüksek kalitede olmasında ve bazı böceklerle yayılan bitki hastalıklarının kontrolünde önemli rolleri vardır. Pestisitler ayrıca: sıtma, sarı humma, veba, tifo ve tifüs gibi bulaşıcı hastalıkların vektörlerine karşı mücadelede kullanılmakta ve insanı bu tehlikelerden korumaktadır. Tarım alanları dışında pestisitler; depolanmış ürünlerin korunmasında, orman ağaçlarına zarar veren böceklere karşı, su kanallarında akışı engelleyen ve demiryolu ulaşımını güçleştiren otlara karşı da geniş çapta kullanılmaktadır.

Pestisitler genellikle belli bir organizmaya karşı kullanılmaktadır. İdeal durum, pestisitlerin yalnızca hedef alınan organizmayı zehirleyip diğerlerine zarar vermemesidir. Gerçekten de seçiciliği yüksek maddeler, belli bir derişimde istenmeyen canlıyı öldürürken diğer hayvan ve bitkileri fazla etkilememektedir. Yine de tam bir seçicilik mümkün değildir. Pestisitlerin neden olduğu problemleri şöyle sıralamak mümkündür.

- 1- Kirlenmiş toprakta yetişen ürünler pestisit kalıntılarını kökleriyle topraktan alacaklarından, insan ve hayvanlar için yem ve gıda maddeleri olarak kullanılacak olanlar az da olsa kalıntı içerirler.

- 2- Toprak mikroorganizmalarının kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olurlar.
- 3- Pestisitler topraktan süzülerek yeraltı sularına veya buharlaşma ile atmosfere karışabilirler.
- 4- Geniş spektrumlu pestisitler yalnız zararlıyı ve hastalık etmeni olan bazı mikroorganizmalara değil, aynı zamanda amaç dışındaki canlılara örneğin hayvanlara da zararlı etkilerde bulunmaktadır.
- 5- Pestisitlerin tarımda sürekli olarak kullanılması zararlıda genetik direnç unsurunun oluşmasına neden olmaktadır.
- 6- Bazı pestisitlerin eser miktarlardaki dozları bile vücutta kalıcı zararlı etkiler meydana getirebilmekte karaciğer ve böbrekleri dejenere edebilmekte veya kanser yapıcı özelliğe sahip olabilmektedirler.
- 7- Tesiri kalıcı bazı pestisitlerin çok yüksek hareket kabiliyeti nedeniyle kirlenme bütün dünyaya yayılabilmektedir.
- 8- Pestisitler ekosistemin yapısını ve tür dağılımını değiştirerek ve besin zincirleri arasındaki normal dengeyi bozarak ekosistemi tehdit ederler.

İdeal bir pestisit;

- 1- İstenmeyen zararlıyı kontrol edebilmeli,
- 2- Hedef alınmayan canlıya zarar vermemeli, seçici olmalı,
- 3- Uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmeli,
- 4- Uygulama alanında kalabilmeli,
- 5- Çevrede birikme potansiyeli olmamalı,
- 6- Biyolojik olarak aktif olmalı,
- 7- Etkili olmalı
- 8- Kullanıcılar açısından güvenilir olmalıdır.

Ancak, günümüzde kullanılan hiçbir pestisit yukarıda belirlenen ideal niteliklerin tümüne sahip değildir. Çevresel özelliklerinin güncellik kazanması sonucu çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle bazı pestisitler yasaklanmış ve kullanımı sınırlandırılmıştır (Arslan, 2006).

3.1 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.

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.

İlk ditiyo karbamat fungusiti olan "Zineb" Heuberger ve Manns tarafından 1943'de ilk herbisit olan "amonyum sulfamat" Dupont tarafından 1945'de, ilk karbamat herbisidi "Phoropaum" Templeman ve Sexton tarafından yine 1945'de, ilk dikarboksimid fungusiti olan "Captan" Kittlesan tarafından 1949'da keşfedilmiş ve piyasaya sunulmuştur. İlk karbamat insektisitleri olan "İsolan, Dematen, Pyramat ve Pyrolan" 1951'de, ilk sentetik prietroid olan "Allethrin" ise Sumitoma tarafından 1949'da sentezlenmiş ve bitki koruma hizmetine verilmiştir.

İlk repellent etkili "Deet" 1955'de, ilk mikrobiyal insektisit olan "Bacillus thuringiensis" 1938'de kullanılmaya başlanmıştır. İlk bitki gelişmesini düzenleyicilerden (Plant Graountk Regulator, PGR) olan "Etilen ve Asetilen" 1937'de, ilk hormon etkili olan 2,4-D ise 1942'de keşfedilmiştir [4].

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 (residue), 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. Nitekim pestisit tolerans listelerinin hazırlanma gereğinden hareketle ilk toleranslar (insan ve hayvan sağlığına zararsız maksimum pestisit kalıntı seviyeleri) 1954 yılında tespit edilmiştir. Bunların yanı sıra kalıcılık, kümülatif karakterlilik, fazla risklilik konusunda yapılan çalışmaların sonuçları da konunun önemini daha da arttırmıştır.

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 ülkelerde yasaklandığı, kısıtlandığı veya kontrollü bir şekilde kullanımının yapıldığı bilinmektedir. Bu uygulamalara ışık tutan istenmeyen pestisit özelliklerinden en önemlileri, çevrede kalıcılıklarının fazla oluşu; kendilerinin, dönüşüm ürünlerinin veya içerdikleri gayri safiyetlerin canlılara önemli derecede toksik etkilere sahip olmalarıdır.

Dünyada tarım ürünleri üretimini artırma çabaları yanında, insan ve yaşadığı çevrenin de korunması gerçeği daha emniyetli yani insan, hayvan ve çevreye olumsuz etkileri daha az olan pestisitlerin kullanılmaya çalışılması artık kaçınılmaz olmuştur. 1906 yılında çıkardığı “Federal Gıda Yasası” ve 1910’da çıkardığı “Federal İnektisit Yasası” ile Amerika Birleşik Devletleri bu konuya hassasiyetle yaklaşan ülkelerin başında gelmektedir. 1970 yılında ABD’de kurulan EPA (Environmental Protection Agency) mevcut çalışmaların ışığı altında alkil cıvalıların kullanımdan kaldırılmasını ve ruhsatların iptalini onaylamıştır. Daha sonra DDT’nin bütün kullanımları 1973’de yasaklanmış, Aldrin ve Dieldrin 1975’de (Termisitler hariç), çoğu cıvalılar 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 kullanımını 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 [4].

3.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler değişik özellikleri dikkate alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmalar aşağıda kısaca belirtilmektedir.

3.2.1 Formülasyon şekillerine göre;

- 1- Toz ilaçlar (DP)
- 2- Islanabilir toz ilaçlar (WP)
- 3- Suda çözünen toz ilaçlar (SP)
- 4- Kuru tohum ilaçları (DS)
- 5- Solüsyonlar veya sulu çözeltiler
- 6- Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC)
- 7- Akıcı konsantre ilaçlar (SC)
- 8- Yağlar (GS) (Yazlık ve Kışık yağlar)
- 9- Tabletler (TB)
- 10- Granüller (GR) (mikro granül (MG)-ince granül (FG)-suda dağılabilen granül (WG))
- 11- Pelletler
- 12- Aerosoller (AE)
- 13- Zehirli yemler (RB)
- 14- Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- 15- Gübre karışımları
- 16- Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları
- 17- Çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formülasyonları
- 18- Gaz halinde olanlar
- 19- Diğerleri

3.2.2 Etkiledikleri zararlı guruplarına göre;

- 1- Böcekleri öldüren (insektisit)
- 2- Akarları, örümcekleri öldüren (Akarisit)
- 3- Nematodları öldüren (Nematisit)
- 4- Yumuşakçaları öldüren (Salyangozları) (Mollusisit)
- 5- Kemirgenleri öldüren (Rodentisit)
- 6- Kuşları öldüren (Avisit)
- 7- Yaprak bitlerini öldüren (Afisit)
- 8- Fungusları öldüren (Fungusit)
- 9- Fungusların faaliyetini durduran (Fungustatik)
- 10- Yabancı otları öldüren (Herbisit)
- 11- Bakterileri öldüren (Bakterisit)
- 12- Algleri öldüren (Algisit)
- 13- Kaçırıcılar (Repellentler)
- 14- Çekiciler (Atraktanlar)

3.2.3 Kullanma tekniğine göre;

- 1- Doğrudan kullanılan ilaçlar (toz ilaçlar, granüller ve bazı nematisitler)
- 2- Su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar.

3.2.4 Etkilediği zararlının biyolojik dönemine göre;

- 1- Larva öldüren (Larvisit)
- 2- Yumurta öldüren (Ovisit)
- 3- Hem yumurta hem larva öldürenler (Ovalarvisit)
- 4- Erginleri öldürenlerdir.

3.2.5 Zararlılara etki yollarına göre;

Zararlılarda; bu sınıflandırmada pestisitlerin zararlı organizmaya giriş yolu dikkate alınır.

- 1- Mide zehirleri
- 2- Değme (temas) zehirleri
- 3- Solunum (teneffüs) zehirleri

Bitkilerde;

- 1- Sistemikler
- 2- Yarı sistemikler
- 3- Sistemik olmayan türlerdir.

3.2.6 Toksik özelliklerine göre;

Etkilediği canlılarda meydana getirdiği zehirlenmeler esas alınarak yapılan sınıflandırmadır.

- 1- Fiziksel zehirler
- 2- Protoplazma zehirleri
- 3- Sinir sistemi zehirleri
- 4- Solunum zehirleri
- 5- Antikoagulantlar.

3.2.7 Kontrol ettiği zararlıların bulunduğu yere ve konukçunun durumuna göre;

- 1- Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar
- 2- Orman zararlılarına karşı kullanılanlar
- 3- Kerestelerin korunmasında kullanılanlar
- 4- Depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar
- 5- Ev böceklerine karşı kullanılanlar
- 6- Hastalık vektörlerine karşı kullanılanlar
- 7- Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanılanlar.

3.2.8 İlacın fiziki haline göre;

- 1- Katı formülasyonlar
- 2- Likit formülasyonlar (Özmen vd., 2006).

3.3 Pestisitlerin Önemi

Dünya nüfusu her yıl 80-100 milyon civarında artmaktadır. 2000 yılında yaklaşık 6 milyar olan nüfusunun bu artış hızı ile 2020 yılında 8.5 milyara ulaşması beklenmektedir. Giderek artan gıda ihtiyacına bağlı olarak günümüzde tarımda birim alandan daha fazla verim ve daha kaliteli ürün elde edilmesi amaçlanmaktadır. Tarım girdilerinden sulama, gübre ve üstün nitelikli bitki türlerinin kullanımı ancak pestisitlerin bu girdilerle birlikte kullanılması ile başarı sağlayabilmektedir. Bu sebeple gerek ülkemizde gerekse tüm dünyada pestisitlere tarımsal üretimin güvencesi olarak bakılmaktadır.

Tüm mücadele yöntemlerine rağmen dünya ortalamasına göre tarımsal üretimin yaklaşık % 53'nün bitki zararlıları ve hastalıkları tarafından yok edildiği düşünülürse pestisit kullanımının önemi daha iyi kavranacaktır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Hastalık, zararlı ve yabancı otların dünya genelinde neden olduğu ürün kayıpları (Özmen vd., 2006)

Kıtalar	Toplam Üretim	Elde Edilen	Kayıp
Afrika	100	50.7	49.3
Güney Amerika	100	57.2	42.8
Asya	100	52.6	47.4
Avrupa	100	71.8	28.8

Tarımsal üretimin artmasında ve sarı humma, sıtma ve diğer böceklerden kaynaklanan salgın hastalıkların önlenmesinde çok büyük yararlar sağlayan pestisitler, insanlar için toksik etkiye sahiptir ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle bilinçli bir biçimde kullanılmaları son derece önemlidir. Son yıllarda gittikçe artan bilimsel çalışmalar pestisitlerin insan sağlığı ve çevreye verdiği zararın minimum düzeye indirilmesinde önemli bir yol kat edilmesini sağlamıştır (Özmen vd., 2006).

3.4 Pestisitlerin Çevreye Etkileri

Pestisitlerin kullanım amaçları, genelde bitkileri ve tarım ürünlerini zararlılardan korumak olduğu için uygulandıkları çevrede yaşayan canlılar doğrudan veya dolaylı olarak bu maddelerin olumsuz etkilerine maruz kalmaktadırlar. Ağız, deri ve solunum yoluyla insan vücuduna girebilen bu maddeler canlıların çeşitli hayat formlarına karşı farklı toksik etkiler göstermektedirler. Bu genel etkileri;

- 1- Doğrudan toksik etkiler
- 2- İkincil (sekonder) toksik etkiler,
- 3- Gıda türlerinin azalması,
- 4- Yaşama ortamının bozulması,
- 5- Rakip türün sayısındaki değişme,
- 6- Pestisitlere karşı dayanıklılık meydana gelmesi olarak özetlemek mümkündür.

Pestisitlere karşı zararlı ve hastalıkların dayanıklılık kazandıkları bilinmektedir. Dayanıklılığın pratikteki anlamı hastalık ve zararlıların daha önce kendilerine karşı başarıyla uygulanan toksik maddelerden artık etkilenmemeleridir. 1970'de dayanıklı olarak saptanan tür sayısı 244 iken, 1980'de bu sayı 428'e yükselmiştir. Tarımsal ürün zararlılarında meydana gelen çeşitli tipteki dayanıklılıklar sonucunda pestisitlerin etkinliğindeki azalmayı aşmak için daha yüksek dozlarda uygulama gerekmekte, bu da hem maliyetin artmasına ve ürün veriminde azalmalara yol açmakta, hem de üründe ve çevrede kalıntı miktarının ve kirliliğin artmasına neden olmaktadır [4, 5].

İnsektisitlerin büyük çoğunluğu spesifik olmadıkları için sadece hedef organizmaları öldürmez, omurgalı ve omurgasız diğer organizmaları da etkilerler. Zararlı etkilerin şiddeti, insektisit ve formülasyonun tipine, uygulama şekline ve tarımsal arazinin tipine bağlı olarak değişmektedir. En genel yan etkiler şunlardır;

- 1- Arılar, kuşlar ve balıklar, mikroorganizmalar ve omurgasızlar gibi hedef olmayan organizmalarda ölümler,
- 2- Kuş, balık ve diğer organizmalarda üreme potansiyelinin azalması,
- 3- Hedef olmayan organizmalarda dayanıklılık oluşması sonucu insanlara hastalık taşıyan böcek ve parazitlerin kontrolden çıkması,

- 4- Ekosistemin yapısının ve türlerinin sayılarının değişmesi gibi uzun dönemli etkilerdir.

Orman, bahçe, tarımsal alan gibi yerlere uygulanan pestisitler hava, su ve toprağı kirleterek bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Bir pestisit çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir.

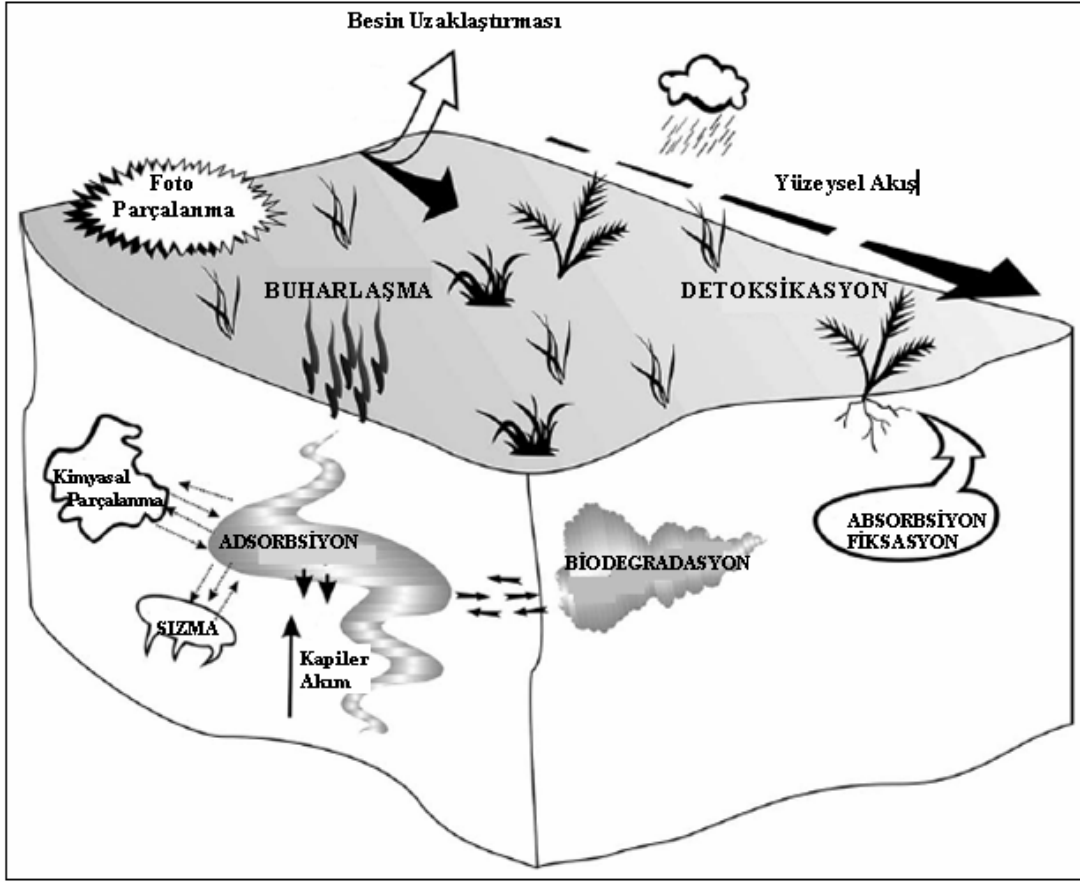
Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgarla taşınabilir, yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bunlarda kalıntı ve toksisiteye neden olabilir.

Toprak yüzeyinde kalan pestisitler, yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğer su kaynaklarına ulaşabilirler. Eğim, bitki örtüsü, formülasyon, toprak tipi ve yağış miktarına bağlı olarak taşınan pestisitler, bu sulara balık ve diğer omurgasız su organizmalarının ölmesine, bu organizmalardaki pestisit kalıntısının insanların gıda zincirine girmesi ve kirlenmiş suların içilmesiyle kronik toksisitenin oluşmasına neden olurlar.

Toprağına geçen pestisitler güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal bozunmaya, bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik bozunmaya uğramakta, toprak katı maddeleri (kil ve organik madde) tarafından adsorlanıp desorplanmakta veya kimyasal bozunmaya uğramaktadırlar. Ayrıca toprak içine geçmiş olan pestisitler kapiler su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınmakta ve buradan havaya karışabilmektedir.

Bitkinin doğrudan veya toprakta kalan pestisiti kendi bünyesine alması ve bu bitkilerin insan gıdası veya hayvan yemi olarak kullanılması sonucunda pestisitler insanların gıda zincirine girmektedirler. Şekil 3.1'de pestisit kalıntılarının çevrimi görülmektedir.

Pestisit kendisinin ya da toksik dönüşüm ürünlerinin hedef olmayan yerleri veya organizmaları etkilemesi istenmediğinden tüm bu olayların bilinmesi ve incelenmesi önem taşımaktadır [4, 5].



Şekil 3.1 Pestisit kalıntılarının çevrimi (Arslan, 2006)

3.5 Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkileri

Pestisitlerin insanlarda belirli miktarlarda toksik olmaları nedeniyle savaşımında çalışan herkesin bunların kullanımı sırasında meydana gelebilecek potansiyel zararlardan sakınmaları gerekir. İnsanların pestisitlere maruz kalması mesleki zehirlenmeler veya kaza ile meydana gelebilmektedir. Her iki tür zehirlenmenin de ana nedenleri;

- 1- Halkın bu konuda yetersiz eğitime sahip olması ve pestisitlerin toksisite potansiyellerinin bilinmemesi,
- 2- Uygun olmayan koşullarda depolama,
- 3- Kaza ile saçılma sonucu gıdaların etkilenmesi,
- 4- Dikkatsiz yükleme ve taşıma,
- 5- Yıkanmamış pestisit kaplarının kullanımı,
- 6- Genel bakım ve atık değerlendirme işlemleridir.

Mesleki zehirlenmeler, üretim, formülasyon hazırlama, taşıma, yükleme ve uygulama sırasında deri ve solunum yoluyla maruz kalma (akut zehirlenme) olarak tanımlanabilir. Daha çok organik fosforlular ve karbamatlılar bu tip zehirlenmeye neden olurlar. Bunlar vücutta kolin esteraz enzimini inhibe ederek asetil kolin birikimine yol açarlar.

Kaza ile meydana gelen zehirlenmelerde pestisitlerin yaprak ve topraktaki kalıntıları veya onların toksik dönüşüm ürünleriyle temas sonucu hastalıklar meydana gelebilmektedir. Aşırı dozlarda alınmadıkça organik klorlu pestisitlerin insanlara akut zehirlilikleri enderdir. Bu bileşikler daha çok kronik zehirlenmeler meydana getirmektedir. Sinir sistemini etkiler ve karaciğere zarar verirler [5].

Ngowi ve arkadaşlarının (2007) Kuzey Tanzania'da yaptığı araştırmanın sonuçlarına göre bölgede yaşayan çiftçilerin % 89'unun önceki dönemlerde gerçekleştirdikleri rutin pestisit uygulamalarından sonra zaman zaman rahatsızlandıkları tespit edilmiştir. Çiftçilerin % 34'ünün cilt problemi, % 31'inin baş dönmesi, % 31'inin baş ağrısı, % 31'inin aşırı terleme, % 28'inin aksırma, %23'ünün görme bozukluğu, %21'inin öksürük, %18'inin mide bulantısı ve %15'inin karın ağrısı olmak üzere çeşitli rahatsızlıklar geçirdikleri belirlenmiştir.

Son yıllarda ilaçların besin maddelerindeki kalıntılarının insanlar için kronik toksisitesi iki şekilde ele alınmaktadır:

- 1- Kabul edilebilir günlük alım (Acceptable Daily Intake-ADI): Bir kişinin bir günde alabileceği kabul edilebilir günlük ilaç miktarını mg/kg olarak ifade eden değerdir.
- 2- Maksimum kalıntı limitleri (Maximum Residue Limits-MRL): Gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen en fazla ilaç miktarını (ppm) ifade eden değerdir.

Codex Alimentarius, EPA gibi kuruluşların bu değerleri içeren listeleri mevcuttur. Bu miktarlar tarımsal ürünlerin dış pazarlaması bakımından da önemlidir. Zira tolerans miktarını aşan değerlerde pestisit kalıntısı tespit edilen tarımsal ürünler alıcı ülkeler tarafından geri çevrilmiştir.

Pestisitlerin kalıntı yoluyla kronik toksisiteyi yanında bazılarının insanlarda mutajenik, teratojenik ve kanserojen etkilerinin de olduğu son yıllarda yapılan çalışmalarla saptanmıştır [5].

Chrisman ve arkadaşlarının (2008) Brezilya'da yaptığı çalışmada pestisit kullanımı ile kanserden meydana gelen ölümler arasındaki ilişki incelendiğinde kişi başına düşen

pestisit miktarı fazla olan yerlerde kanserden meydana gelen ölümlerin diğer yerleşim birimlerine oranla çok daha sık görüldüğü tespit edilmiştir.

3.6 Türkiye’de Pesticit 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.

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 (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 AB ülkelerinde ekili araziye hektar başına düşen miktar ve Türkiye ile kıyaslaması (Özmen vd., 2006)

Ülke	Hektara İsalet Eden Miktar (kg.)	Türkiye’ye Göre Kıyaslaması
Almanya	4.4	9
Belçika	10.7	21
Danimarka	2.2	4
Fransa	4.4	9
Hollanda	17.5	35
İngiltere	3.6	9
İrlanda	2.2	4
İspanya	2.6	5
İtalya	7.6	15
Lüksemburg	3.1	6
Portekiz	1.9	4
Yunanistan	6	12
Türkiye	0.5	-

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 3.3’te Türkiye’de ruhsatlı

tarım ilaçlarının dağılımı görülmektedir. Çizelgede de görüleceği gibi en büyük pay % 34.42 ile insektisitlere aittir.

Çizelge 3.3 Türkiye’de ruhsatlı tarım ilaçlarının dağılımı (Özmen vd., 2006)

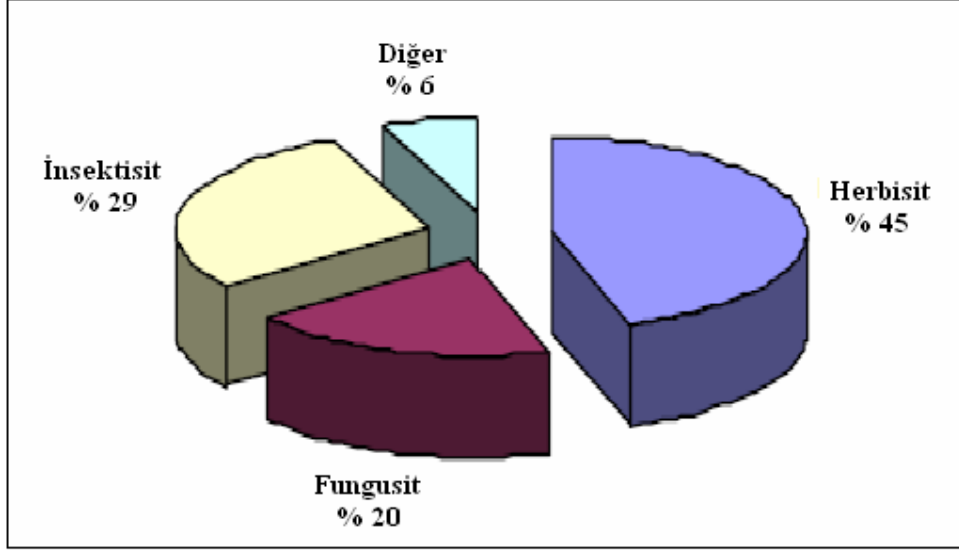
Etki Grubu	Miktar (Adet)	Yüzde (%)
İnsektisitler	1140	34.42
Akarisitler	192	5.8
Kış Mücadele İlaçları ve Yazlık Yağlar	37	1.12
Fumigantlar, Nematisitler ve Toprak Fumigantları	110	3.32
Rodentisitler ve Mollusisitler	28	0.8
Fungusitler	915	27.62
Herbisitler	582	17.57
Diğerleri	308	9.35
TOPLAM	3312	100

Türkiye’de tarım ilacı kullanımı yıllık 30000-35000 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.

3.7 Dünyada Pestisit Kullanımı

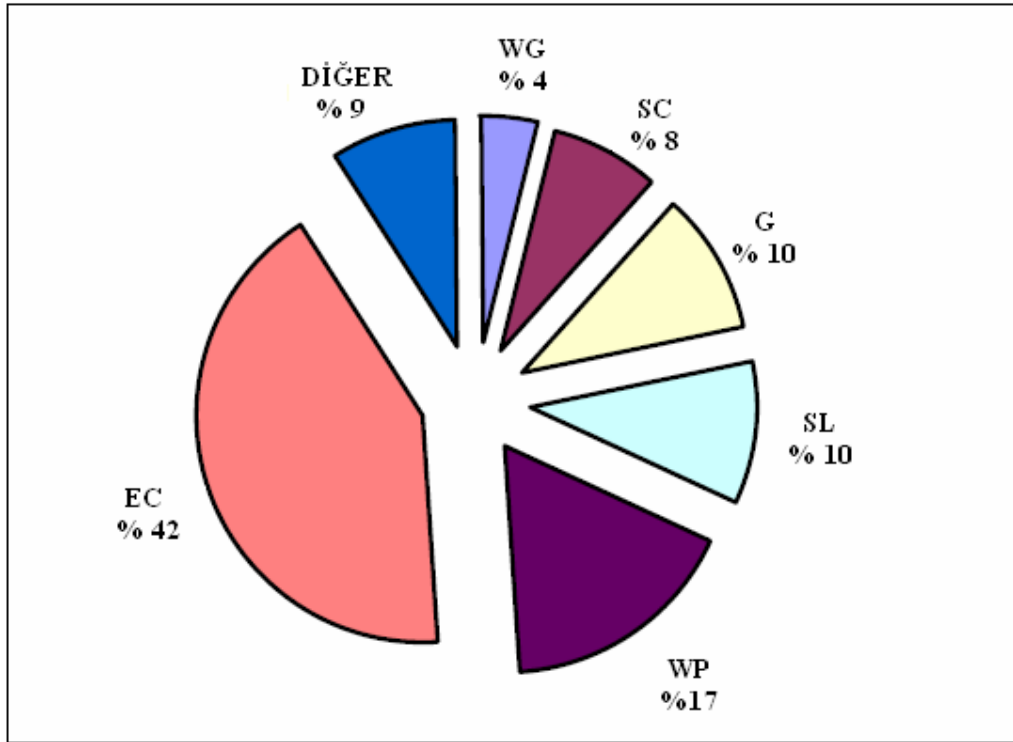
Dünyada toplam pestisit üretimi 2.6 milyon ton civarında olup yıllık satış tutarı 2002 yılında 26.5 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir.

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 (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Pestisit gruplarına göre dünyada tarım ilaçları kullanımı (Özmen vd., 2006)

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 dağılıbilir granül ve akıcı sıvı formülasyonlara bıraktığı görülmektedir (Şekil 3.3).

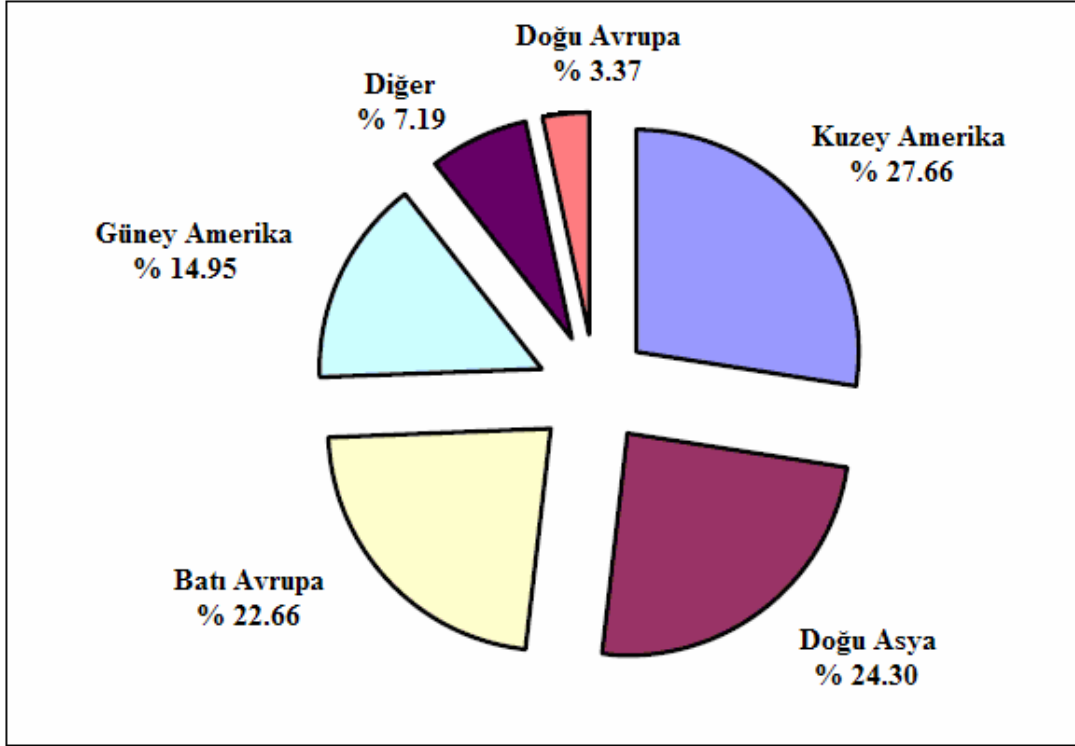


Şekil 3.3 Dünyada formülasyonlarına göre pestisit kullanımı (Özmen vd., 2006)

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.

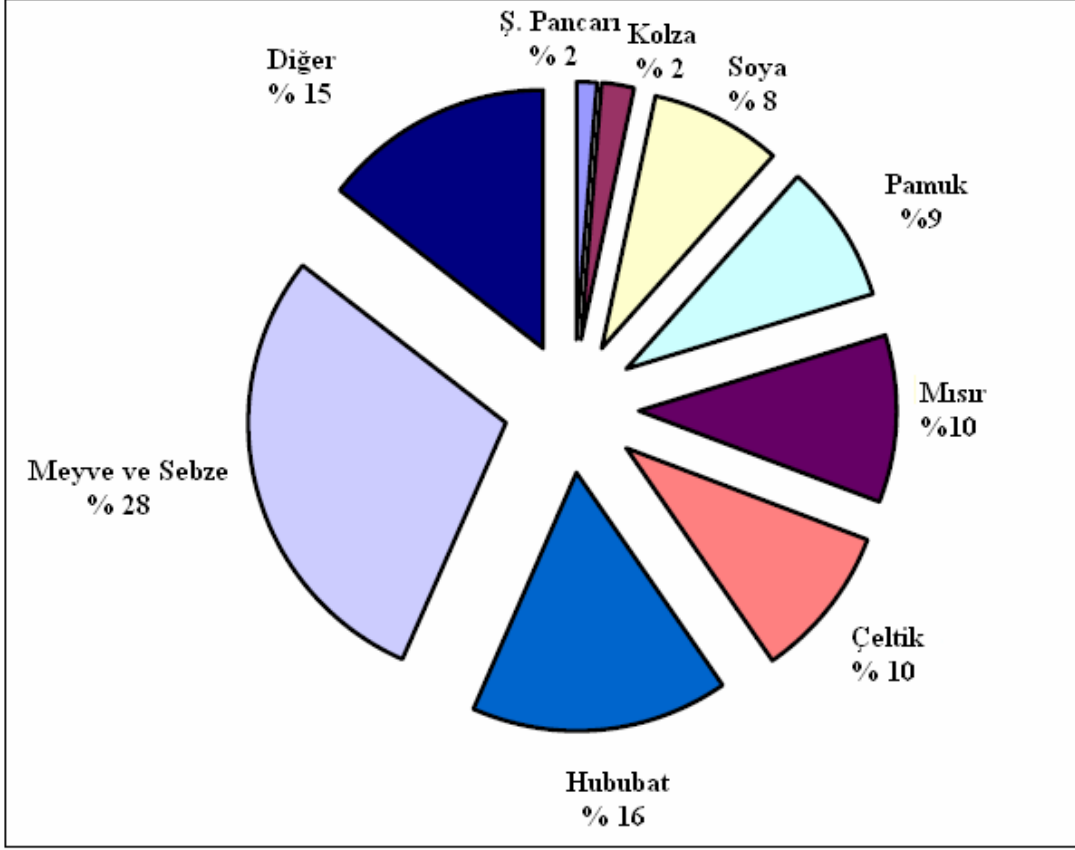
Batı Avrupa pazarında sırasıyla Sygenta ve Bayer firmaları birbirini izlemekte ve bu pazarın 1/3'ünden fazlasını ellerinde bulundurmaktadır.

2003 yılı verilerine göre dünya genelindeki toplam pestisit kullanımı oranları Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4 Dünyada 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 3.5).



Şekil 3.5 Ürünlere göre dünyada pestisit kullanımı, 2003 (Özmen vd., 2006)

4. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yener ve Aksu (1999) granüler aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur kullanarak fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Başlangıç kirletici derişimi, pH ve bağlı grupların adsorpsiyon hızı ve verimi üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun matematiksel tanımında Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmış ve her adsorplayıcı türü ve kirletici için izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Öztürk ve arkadaşları (2000) boyar madde, nitrat ve nitritin farklı adsorban maddelerle sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemiş ve adsorban madde olarak toz aktif karbon, ham sepiolit, HNO₃ ile aktifleştirilmiş sepiolit, HCl ile aktifleştirilmiş sepiolit ve cüruf kullanmışlardır. Boyar madde gidermek için aktif karbon ve cürufun, nitrat giderimi için aktifleştirilmiş sepiolitlerin, nitrit giderimi içinse aktif karbon ve ham sepiolitinin etkin olduğu gözlenmiştir.

Belmouden ve arkadaşları (2001) 2,4-D'nin (diklorofenoksi asetik asit) aktif karbon ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Bu amaçla iki farklı aktif karbon kullanılmıştır. Denge verileri Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir. Reaksiyon kinetiği I. derecedendir. Denemeler düşük konsantrasyonlarda daha yüksek giderim sağlandığını ve daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun adsorpsiyon veriminin daha fazla olduğunu göstermiştir.

Gullón ve Font (2001), aktif karbon fiberle pestisit (atrazin) giderimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada aktif karbon fiber (ACF) ile ticari granüler aktif karbon (GAC) da birbiriyle karşılaştırılmaktadır. Denemeler sonucunda yüksek aktivasyonlu karbon fiberlerin ticari aktif karbon fiberlere oranla 7 kat daha iyi adsorbanlar olduğunu açığa çıkarmıştır. Denemeler esnasında ACF'nin yüzey alanı 1700 m²/g olarak bulunurken GAC'nin yüzey alanı 1100 m²/g olarak tespit edilmiştir. Orta düzey aktivasyonlu ACF'nin yüzey alanı 1500 m²/g olarak bulunurken, ticari aktif karbonlara göre daha kötü adsorbanlar olduğu bulunmuştur.

Soliman (2001) yıkama, soyma ve pişirme işlemleri sırasında patatesten bulunan pestisit konsantrasyonundaki değişimi inceleyen bir çalışma yapmıştır. Sonuçlar yıkamadan sonra yapılan soyma işlemi ile patatesten bulunan organoklorin pestisit miktarının % 75.3 azaldığını göstermektedir. Asidik ortamda yapılan yıkamanın daha etkili olduğu gözlenmiştir. % 10'luk asit çözeltilisiyle yapılan yıkamada % 59.7'lik bir azalma

sağlanırken çeşme suyuyla yapılan yıkamada bu oranın % 23.7'de kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar patates kabuğundaki pestisit kalıntılarının varlığını da ispatlamaktadır. Haşlama işlemi sonunda %28.3'lük bir azalma görülürken kızartma (kavurma) işlemi sonunda bu oran % 35.2 olarak gerçekleşmiştir. Bu çalışma yıkama işleminin yanında soyma ve pişirme işlemlerinin de patatesteki bulunan pestisit kalıntılarının gideriminde ne kadar gerekli ve etkin olduğunu göstermektedir.

Moret ve Rubio (2003) karides kabuklarından elde edilen kitini (adsorban madde) kullanarak sülfat ve molibdat iyonlarının uzaklaştırılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada pH, temas süresi, adsorban / adsorbat oranı, sülfat iyonları içeren besleme konsantrasyonu değişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sülfat, molibdat, klorür gibi anyonların yüksek konsantrasyonları su kalitesi açısından giderilmesi gereken önemli bir problemdir.

Aksu ve Kabasakal (2004) kesikli sistemde granüler aktif karbon kullanarak 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 izotermleriyle 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 (E_A) hesaplanmış ve 8.46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Ayrancı ve Hoda (2004) metribuzin, bromasil, 2,4-D ve atrazin pestisitlerinin yüksek alanlı karbon örtüsüne adsorpsiyonu ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemiştir. Karbon örtüsünün spesifik geniş alanının çözeltilerden pestisit uzaklaştırmak için iyi bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır. Kullanılan dört pestisit adsorplanma miktarlarının; metribuzin < 2,4-D < bromasil < atrazin şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Brown ve arkadaşları (2004) adsorpsiyon ve elektrokimyasal rejenerasyon işlemini beraber kullanarak atrazin giderimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Adsorban olarak düşük maliyetli toz karbondan oluşan (% 95 karbon) Nyex 100 adlı adsorban madde kullanılmıştır. Nyex 100'ün partikül çapı 10–600 µm arasında değişirken BET yüzey alanı 2.75 m²/g olarak bulunmuştur. Denemeler sonucunda elektrokimyasal rejenerasyon işleminin adsorpsiyon kapasitesini 3 kat daha arttırdığı tespit edilmiştir.

Hamadi ve arkadaşları (2004) kullanılmış araba lastiklerinden üretilen aktif karbonla atık sulardan pestisit giderimi üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Adsorbanın performansı ticari bir aktif karbon olan F300 ile kıyaslanmıştır. Giderimi yapılan pestisit iyi bilinen bir herbisit (zararlı ot öldürücü) olan paraquat diklorürdür (1,1-dimetil-4,4-bipiridil diklorür). Adsorban madde kullanılmış araba lastiklerinden elde edilen maddenin pirolizi ve aktifleştirilmesi sonucu elde edilmiştir. Denemelerde partikül boyutu, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon işleminin çok hızlı gerçekleştiği ve 5 dakika sonunda % 90'lık bir pestisit gideriminin gerçekleştiği bulunmuştur. Partikül boyutundaki azalmanın adsorpsiyon kapasitesini çok değiştirmedeği görülmüştür. 3 saat sonunda 0.11, 0.38 ve 0.9 mm'lik partikül boyutları için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 7.25, 6.95 ve 6.81 mg/g olarak bulunmuştur. Ticari aktif karbon için sıcaklık adsorpsiyon kapasitesini düşürürken araba lastiğinden üretilen aktif karbon için düzenli bir artış ya da azalış görülmemiştir. Bu durum ticari aktif karbonla gerçekleşen adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Başlangıç konsantrasyonundaki artış ise adsorplanan madde miktarını arttırmıştır. Denge verileri Langmuir izotermine uygulanmış olup en iyi korelasyonu Pseudo II. dereceden kinetik modeli sağlamaktadır. Ayrıca baskın adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olduğu gözlenmiştir. Denemelerde ticari aktif karbon ile araba lastiğinden üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür.

Alam ve arkadaşları (2005) araba lastiklerinden elde edilen granüler adsorban madde ile 2,4-D ve atrazin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Denge zamanı her iki pestisit türü için de 120 dakika olarak bulunmuştur. Reaksiyon kinetiğinin II. dereceden olduğu bulunmuştur. 2,4-D adsorpsiyonu endotermik bir reaksiyon iken, atrazin adsorplanmasının ekzotermik olduğu görülmüştür.

Sheng ve arkadaşları (2005) buğday artıklarını kömürleştirerek elde ettikleri adsorban maddenin topraktan pestisit gidermedeki etkinliğini ve bu duruma pH'nin etkisini incelemiştir. Deneysel çalışmalar karbonize maddenin pestisitlere karşı etkin bir adsorban olduğunu ispatlamıştır.

Gupta ve arkadaşları (2006) gübre endüstrisi atığı (karbon çamuru) ve çelik endüstrisi atıklarını (yüksek fırın cürufu, toz ve çamur) kullanarak 2,4-D ve karbofuran pestisitlerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Pestisitlerin giderimi karbon çamuru > yüksek fırın cürufu > toz > çamur sırası ile gerçekleşmiştir. Karbon çamurundan elde edilen karbonlu adsorbanın 25 °C ve pH = 7.5'da 2,4-D ve karbofuran adsorplama kapasitesi sırası ile 212 mg/g ve 208 mg/g'dır. Adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği pH, sıcaklık ve pestisit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Denge verilerinin Langmuir izotermiyle, adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo II. dereceden kinetik modeliyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Radhika ve Palanivelu (2006) hindistan cevizi kabuklarından elde ettikleri aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerden paraklorofenol (PCP) ve 2,4,6-trichlorophenol (TCP) giderimi üzerinde çalışmış ve elde ettikleri sonuçları ticari aktif karbonla (CAC) kıyaslamışlardır. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonu hazırlamak için farklı konsantrasyonlarda çeşitli kimyasal maddeler (KOH, NaOH, CaCO₃, H₃PO₄ ve ZnCl₂) kullanılmıştır. Bunların içersinden KOH ile aktive edilen hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbon (CSAC) en yüksek yüzey alanı ve en iyi adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sırasında pH, adsorban dozu, temas süresi, başlangıç PCP ve TCP konsantrasyonları gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Optimum şartlar altında hazırlanan aktif karbon PCP ve TCP için sırası ile % 99.9 ve % 99.8'lik bir giderim gösterirken ticari aktif karbon ile % 97.7 ve % 95.5'lik bir giderim sağlanmıştır. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Sips modelleriyle analiz edilmiş ve Freundlich izotermine daha iyi uyum göstermiştir. Adsorpsiyon Pseudo II. dereceden kinetik modeline uymaktadır. Asidik pH'ın, hem PCP hem de TCP adsorpsiyonu için daha uygun olduğu görülmüştür.

Viciano ve arkadaşları (2006) doğal ve amonyum kerolit kullanarak sulu çözeltilerden 10, 25, 40 °C'de kesikli sistemde Klorizadon adsorpsiyonunu incelemiştir. Denge verilerinin Langmuir izotermine oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Sıcaklıktaki artışın

adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğü ve amonyum kerolitin doğal kerolite oranla kloridazonu daha iyi adsorpladığı gözlenmiştir.

Akhtar ve arkadaşları (2007) sulu çözeltilerden pamuk tarımında kullanılan bir pestisit olan metil paration (MP) giderimi için tarımsal atıklardan faydalanmışlardır. Bu amaçla kullanılan maddeler; pirinç kepeği, şeker kamışı külü, Moringa Oleifera (bir ağaç türü) kabuğu ve pirinç kabuğudur. Adsorban maddeler 383 K'de 8 saat ısı muameleye maruz bırakılmış ve denemelerde elek analizi yapılan numunenin 300 µm'lik kısmı seçilmiş ve adsorbanın etkinliğini arttırmak için çeşitli kimyasallarla muamele edilmiştir (HNO₃ gibi). Denemelerde kimyasal ve ısı aktivasyon, çalkalama süresi, sıcaklık, pH gibi farklı parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisi gözlenmeye çalışılmıştır. Deneyle sonuçunda 3.8x10⁻⁴ M derişime sahip 25 ml'lik bir çözeltiliye 0.1 g adsorban madde katılıp 90 dakika karıştırıldığında; MP'nin % 70-90 arasında gideriminin gerçekleştiği görülmüştür. MP giderme verimi pirinç kepeği > şeker kamışı külü ~ Moringa Oleifera kabuğu > pirinç kabuğu şeklinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve D-R izoterminin uyumluluk göstermiştir. Termodinamik sonuçlar sistemin uygulanabilir, kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Al-Qodah ve arkadaşları (2007) bitümlü şist külü kullanarak pestisitlerin (Deltamethrin ve Lambda-Cyhalothrin) sulu çözeltilerden adsorpsiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Denemelerde karıştırma hızı, sıcaklık, pH, konsantrasyon, partikül boyutu gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyle sonuçunda karıştırma hızındaki artışın adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Prosesin ekzotermik olduğu ve sıcaklıktaki artışın adsorpsiyon verimini düşürdüğü tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin asidik ortamda arttığı gözlenmiştir. Denelerde pH değeri 4'ten 9'a yükseltildiğinde adsorplanan madde miktarının Deltamethrin için 11.4 mg/g'dan 7.8 mg/g'a, Lambda-Cyhalothrin için 8.6 mg/g'dan 6.5 mg/g'a düştüğü tespit edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonundaki artışın adsorplanan pestisit miktarını da arttırdığı, adsorban maddenin partikül boyutundaki artışın ise adsorpsiyonu olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Partikül boyutu 202.5 µm'den 427.5 µm'ye yükseltildiğinde adsorpsiyon kapasitesinin 3.7 mg/g'dan 2.9 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir.

Memon ve arkadaşları (2007) kestane kabuğundan yaptıkları, kimyasal maddeler (nitrik asit, metanol) ve ısıyla aktive ettikleri aktif karbonu sulu çözeltilerden karbofuran (CF),

ve metil paratona (MP) karşı kullanılmışlardır. Denemelerde değişken olarak; pH, sıcaklık, pestisit konsantrasyonu gibi parametreler seçilmiştir. Denge verilerini Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi oldukça iyi temsil etmektedir. Termodinamik neticeler sistemin MP için negatif, CF için pozitif entalpi değerleri verdiğini; negatif ΔG değeri ise sistemin kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Sistem I. mertebeden kinetik ile gelişmektedir.

Demirbaş ve arkadaşları (2008a) fındık kabuğundan yaptıkları aktif karbon ile sulu çözeltilerden bakır giderimi üzerinde çalışmışlardır. Denemelerde fındık kabuğunun etkinliğini arttırmak için H_2SO_4 ile 200 °C'de bir gün muamele edilmiş, asit fazlası yıkanmış, nötrleştirme işlemi % 1'lik $NaHCO_3$ ile yapılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları pH = 6 üzerinde $Cu(OH)_2$ çökmesi nedeniyle asidik ortamda yapılmıştır. Sistem kinetiğinin Pseudo II. dereceden olduğu ve denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiği görülmüştür. 293, 303, 313, 323 K'de yapılan sıcaklık çalışmalarında sistemin endotermik yapıda olduğu, kendiliğinden gerçekleştiği ve katı-sıvı ara fazda adsorpsiyonu desteklediği bulunmuştur. 25, 50, 100, 200 gramlarda değişen Cu(II) konsantrasyonlu çözeltilerde adsorplanan bakır miktarı 8'den 36.3 mg/g'a kadar yükselmektedir. Adsorpsiyon denemelerinde denge zamanı 90 dakika olarak bulunmuştur.

Demirbaş ve arkadaşları (2008b) kayısı çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbonun etkinliğini bir boyarmadde olan Astrazon Yellow 7-GL'ye karşı incelemiştir. Denemelerde başlangıç boya konsantrasyonu, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin reaksiyon verimi üzerindeki etkileri gözlenmiştir. Optimum pH, adsorban miktarı ve denge zamanı sırası ile 10, 6 gr/L ve 35 dakika olarak bulunmuştur. Birinci, ikinci ve difüzyon kinetik modelleri kıyasından proste difüzyon kinetik modelin etkin olduğu, denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği ve 25, 30, 40, 50 °C'lerde tekrarlanan deneylerin 50 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesini (221.23 mg/g) verdiği bulunmuştur. Entalpi ve entropi değerleri sistemin hızlı ve endotermik olduğunu göstermektedir.

Hameed ve arkadaşları (2008) hindistan cevizi kabuğundan elde ettikleri aktif karbon ile 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.

Kalderis ve arkadaşları (2008) pirinç kabuğu ve şeker kamışı küspesinden elde ettikleri aktif karbonla bazı kirleticilerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu amaçla maddeler 700 °C'de karbonize edilmiş ve $ZnCl_2$ ile aktive edilmişlerdir. Elde edilen adsorban maddelerin yüzey alanları 811 ve 864 m^2/g olarak tespit edilmiştir. Arsenik humik asit ve fenol gideriminin yapıldığı çalışmada en iyi giderim iki aktif karbon için de fenole karşı gerçekleşmiştir. Denge süresi 4 saat olarak bulunurken, fenol giderimi % 80 dolayında gerçekleşmiştir.

Li ve arkadaşları (2008) karbonizasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresinin adsorban maddenin gözenekliliği ve yüzey alanı üzerindeki etkisini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla Hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Çalışmada karbonizasyon sıcaklığının gözeneklilik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak üzere 400, 600, 800, 1000 °C'lerde çalışılmıştır. Ayrıca aktivasyon süresinin etkisini gözlemlemek amacıyla 30, 60, 90, 120 dakikalarda bir dizi deney yapılmıştır. Sonuçlar yüksek karbonizasyon sıcaklığı ve yüksek aktivasyon süresinin (fiziksel aktivasyon) daha yüksek BET yüzey alanı, daha büyük toplam hacim ve mikro gözenek hacmi sağladığını ortaya koymaktadır. 400 °C ve 30 dakikalık aktivasyon süresi için BET yüzey alanı, toplam hacim ve mikro gözenek hacmi sırası ile 508 m^2/g , 0.37 cm^3/g ve 0.267 cm^3/g 'dir. 1000 °C ve 120 dakikalık aktivasyon süresi içinse BET yüzey alanı, toplam hacim ve mikro gözenek hacmi sırası ile 1926 m^2/g , 1.26 cm^3/g ve 0.931 cm^3/g olarak bulunmuştur.

Memon ve arkadaşları (2008) kimyasal ve ısısal işlemde geçirilen karpuz kabuklarından faydalanarak sudan pestisit (metil paraton) giderimi üzerinde çalışmışlardır. Denemelerde pH, karıştırma hızı, karıştırma süresi, adsorban dozu, konsantrasyon ve sıcaklık gibi değişkenler incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlar Freundlich izotermiyle daha uyumlu iken, derişik çözeltiler Langmuir izotermi ile daha iyi temsil edilmektedir. Adsorpsiyon kinetiği ise Pseudo I. derecedendir. Termodinamik parametreler (ΔH , ΔS ve ΔG) hesaplanmıştır. Pozitif ΔH ve negatif ΔG değeri sistemin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Asidik ortamda metil paration adsorpsiyonunun daha

yüksek gerçekleştiği gözlenmiştir. Kimyasal ve termal işleme tabi tutulan karpuz kabuğunun metil paration adsorpsiyonu için etkin bir adsorban olduğu ve maksimum adsorpsiyon miktarının % 99 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Mishra ve Patel (2008) odundan elde ettikleri aktif karbon ve kum kullanarak sulu çözeltilerden endosülfan giderimi üzerinde çalışmış ve bu iki maddenin adsorpsiyon kapasitelerini kıyaslamışlardır. Odun 900 °C'de ısıtılmış, distile suyla yıkanarak 110 °C'de kurutulmuş ve 200 µm'lik fraksiyonu denemelerde kullanılmıştır. Endosülfan suda sıvı-sıvı dağılma metoduna göre normal hekzan kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Endosülfan 5-50 mg/L değişen konsantrasyonlarda 100 ml. çözeltide hazırlanmış ve 20 g/L kömür ve kum ilave edilmiştir. Kömürün pestisit gideriminin artırılması için 1 N HNO₃ ile muamele edildiğinde adsorpsiyon verimi % 45'ten % 73'e artmaktadır. Deneysel neticeleri kimyasal aktifleştirilmiş kömür için BET, aktif kömür ve kum için Langmuir izotermleri iyi şekilde temsil etmektedir. Sistem I. mertebeden tersinir kinetik ile yürümektedir.

Ormad ve arkadaşları (2008) İspanya'daki Ebro nehir havzasında yer alan içme suyu içersinde tespit edilen 44 pestisit çeşidinin miktarlarının azaltılmasına yönelik bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışma oksidasyon (klor ve ozon), alüminyum sülfat ile kimyasal çöktürme ve aktif karbonla adsorpsiyonun pestisit giderimindeki etkisi incelenmiştir. Klorla yapılan oksidasyon çalışması sonucu pestisit miktarında % 60'lık bir azalma gözlenmiştir. Bu yöntem flokleştirme, dekantasyon ve koagülasyon işlemleri ile birlikte gerçekleştirildiğinde daha etkili olmasına rağmen bunun da en önemli sakıncası trihalometan oluşumudur. Ozonlama ile yapılan oksidasyon işlemi ile % 70'lik bir giderim sağlanmıştır. Aktif karbonla kombine edilen ozonlama işlemi sonucunda ise % 90'lık bir giderim sağlanmıştır.

Knežević ve Serdar (2009) Hırvatistan'da meyve ve sebzeler üzerindeki pestisit kalıntılarının belirlenmesi amacıyla bir araştırma yapmışlardır. Yerli ve ithal toplam 240 numunenin incelendiği araştırmanın sonuçlarına göre numunelerin % 66.7'sinde pestisit kalıntısına rastlanmamış, % 25.8'inde izin verilen miktar veya altında pestisite rastlanırken % 7.5'inde izin verilen limitlerin üzerinde pestisit tespit edilmiştir.

Rao ve arkadaşları (2009) tarımsal ürünlerden (atık) elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltiden cıva giderimi üzerinde çalışmışlardır. Bu amaçla 3 farklı aktif karbon kullanılmıştır. Bunlar; Ceiba Pentandra (tropik bir ağaç) kabuklarından elde edilen aktif

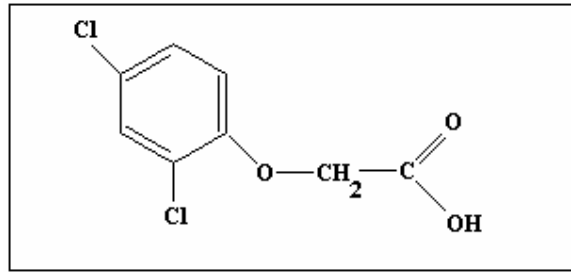
karbon (ACCPH), Phaseolus Aureus (bir çeşit fasulye) kabuklarından elde edilen aktif karbon (ACPAH) ve Cicer Arietinum (nohut) atığından elde edilen aktif karbondur (ACCAW). Kesikli olarak gerçekleşen adsorpsiyon prosesi çalışmalarında pH, temas süresi, başlangıçtaki metal iyonları konsantrasyonu ve adsorban dozu gibi çeşitli parametrelerin etkisi üzerinde çalışılmıştır. Denemeler adsorpsiyon prosesinin Pseudo II. dereceden kinetik modeline uyduğunu ve denge verilerinin Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiğini göstermektedir. Deneylerde kullanılan üç farklı adsorbanın Hg (II) giderme kapasitelerinin ACCPH > ACPAH > ACCAW olduğu tespit edilmiştir. 40 mg/L başlangıç Hg (II) konsantrasyonu için ACCPH, ACPAH ve ACCAW'nin adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 25.88 mg/g, 23.66 mg/g ve 22.88 mg/g olarak bulunmuştur. Temas süresi ve adsorbat dozundaki artışın belli bir değere kadar adsorpsiyonu olumlu etkilediği belirlenmiştir. Dengeye gelme süreleri ACCPH, ACPAH ve ACCAW için sırası ile 90, 100, 110 dakika olarak tespit edilmiş olup, adsorpsiyon dengesinin kurulması için optimum süre 120 dakikadır. Başlangıç konsantrasyonundaki artış adsorplanan madde miktarını da arttırmaktadır. Hg (II) konsantrasyonunun 10 mg/L'den 150 mg/L'ye yükseltilmesi, adsorplanan madde miktarlarını da yükseltmiştir. Bu değerler ACCPH için 2.5 mg/g'dan 29.20 mg/g'a, ACPAH için 2.5 mg/g'dan 23.37 mg/g'a, ACCAW için ise 2.5 mg/g'dan 21.49 mg/g'a yükselmiştir. pH'nin adsorpsiyon üzerindeki etkisini tespit etmek amacıyla 2-9 aralığında çalışılmıştır. pH'deki artışın adsorplanan madde miktarını da artırdığı fark edilmiş olup, maksimum adsorpsiyon miktarı ACCPH için pH = 6'da, ACPAH ve ACCAW için pH = 7'de gerçekleşmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D)

2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) geniş yapraklı yabancı otların kontrolünde kullanılan genel sistemik bir herbisittir. Dünyada en yaygın kullanılan herbisit çeşididir. Ayrıca önemli bir sentetik bitki düzenleyici olarak, özellikle laboratuvarlarda yapılan bitkisel araştırmalarda kullanılmaktadır [3].

Genellikle ucuz maliyeti ve yüksek seçiciliği nedeniyle tercih edilen 2,4-D, kısmen (orta dereceli) toksik bir madde olarak sınıflandırılmaktadır. İçme sularında izin verilen maksimum konsantrasyonu 100 ppb'dir. 2,4-D biyolojik bozunurluğu zayıf bir kirleticidir. Bundan dolayı dünyanın çeşitli bölgelerde yaşayan deniz canlılarında 2,4-D saptanmıştır (Aksu ve Kabasakal, 2004).



Şekil 5.1 2,4-D molekülünün açık şekli [6]

2,4-D ikinci dünya savaşı sırasında Rothamsted deney merkezinde, Judah Hirsch Quastel liderliğindeki bir İngiliz ekip tarafından tarımsal verimin artırılması amacıyla geliştirilmiştir. 1946 yılında ise ticari olarak piyasaya sürülmüştür. Günümüzde çeşitli formülasyonlara sahip farklı markalarda 2,4-D satılmaktadır (Weed B Gon MAX, PAR III, Trillion, Tri-Kil, Killex gibi) Çizelge 5.1'de 2,4-D'nin bazı kimyasal özellikleri görülmektedir [3].

Çizelge 5.1 2,4-D'nin bazı kimyasal özellikleri [3]

Kimyasal Adı (IUPAC adı)	2,4-Diklorofenoksi asetik asit
Molekül Formülü	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Molekül Ağırlığı	221.04 g/mol
Erime Noktası	140.5 °C
Sudaki çözünürlüğü	900 mg/L (25 °C)

300 milyon dolar civarında bir küresel pazara sahip olan 2,4-D'nin ana üreticileri İngiltere, Avustralya, Çin'dir. Rus Ufa şirketi üretimini Türkiye'den 4 şirket ile birlikte yürütmektedir. Amerika Birleşik Devletlerinde faaliyet gösteren Dow 20000 tonluk üretim kapasitesiyle en büyük 2,4-D üreticisi konumundadır.

2,4-D, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) kısmen tehlikeli (II. Sınıf) pestisitler listesinde yer almaktadır. Mesleki olarak 2,4-D'ye maruz kalan kişilerde ciddi göz ve cilt problemleri görülmektedir. Amin tuz formları kalıcı körlüğe neden olabilir. 2,4-D zehirlenmelerinde mide bulantısı, halsizlik, yorgunluk gibi belirtiler ortaya çıkar [3, 7]. Deri yoluyla alındığında sinir sisteminde, karaciğer, böbrek ve kas sisteminde kalıcı hasara yol açmaktadır. Sürekli solunumu ile baş dönmesine, göğüste yanmaya ve öksürüğe sebep olur. Yüksek dozlarda alınması halinde ölümcül etkiler ortaya çıkar (Mısırlı, 2004).

2,4-D kullanımı ciddi ekolojik etkiler meydana getirmektedir. Kuşlar, böcekler ve toprakta yaşayan canlılar üzerinde toksik etkisi bulunmaktadır. Ayrıca su yaşamını, küçük omurgasızları, yosunları ve balıkları özellikle gelişme dönemlerinde olumsuz etkilemektedir. Topraktaki adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması ve suda çözünme kapasitesinin yüksek olması nedeniyle yüzey ve yer altı sularını kirletmekte ve burada pestisit birikimi meydana getirmektedir (Montiel vd., 2006).

EPA, 8 Ağustos 2007'de yayınladığı sonuç bildirgesinde 2,4-D'nin kanserojen bir etkisi olmadığını belirtilmesine rağmen Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) 2,4-D ile birlikte 2,4,5-Triklorofenoksi asetik asit (2,4,5-T) ve 2-Metil, 4-Klorofenoksi asetik asiti (MCPA) de kanserojen etkisi olan maddeler (2 B sınıfı) olarak sınıflandırmaktadır [3].

5.2 Adsorban Madde (Aktif Karbon)

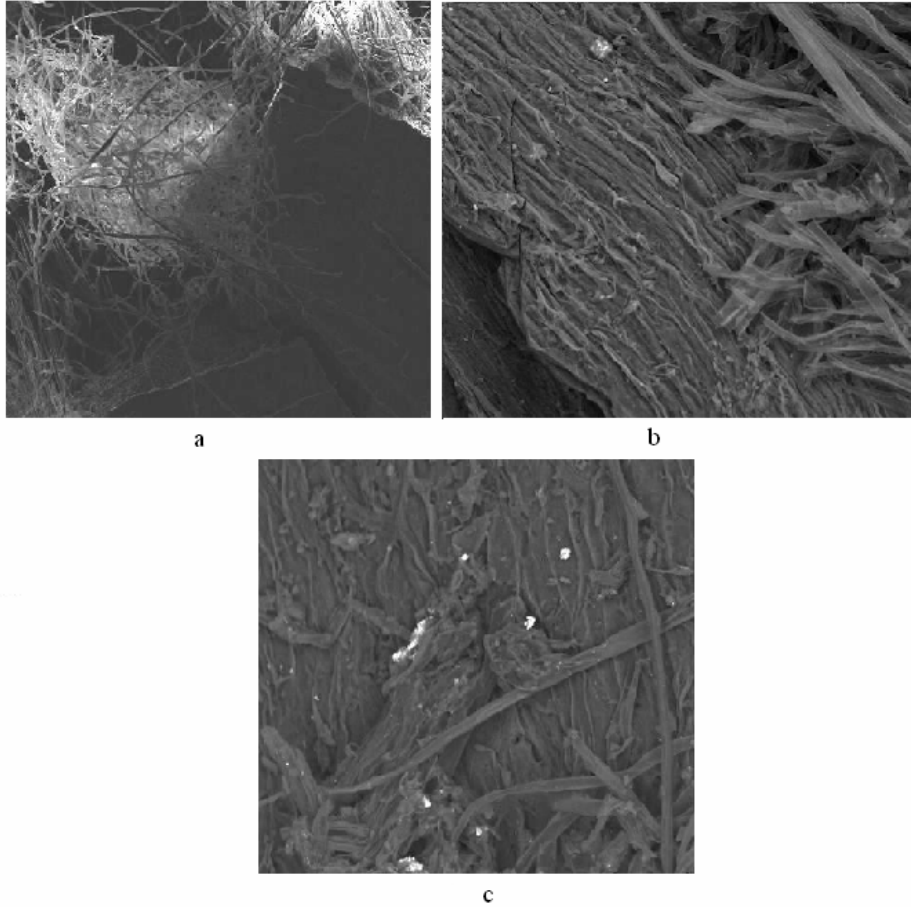
Denemelerde adsorban olarak kestane kabuğunun karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi 316 paslanmaz çelikten yapılmış 900 cm³ (iç çap: 7 cm; yükseklik: 23 cm) hacmindeki dikey bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Reaktörün ısıtılmasında, reaktörü tamamen çevreleyebilen 2 000W'lık, rezistanslı bir fırın kullanılmıştır. Fırın içine bir adet ısı çifti (Ni-Cr-Ni) yerleştirilmiştir. Isıl çiftin oransal kontrol sıcaklık cihazına bağlantısı vardır. Fırın sıcaklığı ± 5 °C duyarlılıkla sabit tutulabilmektedir. Oransal kontrol sıcaklık cihazı bir kontrol panosunda bulunmaktadır.

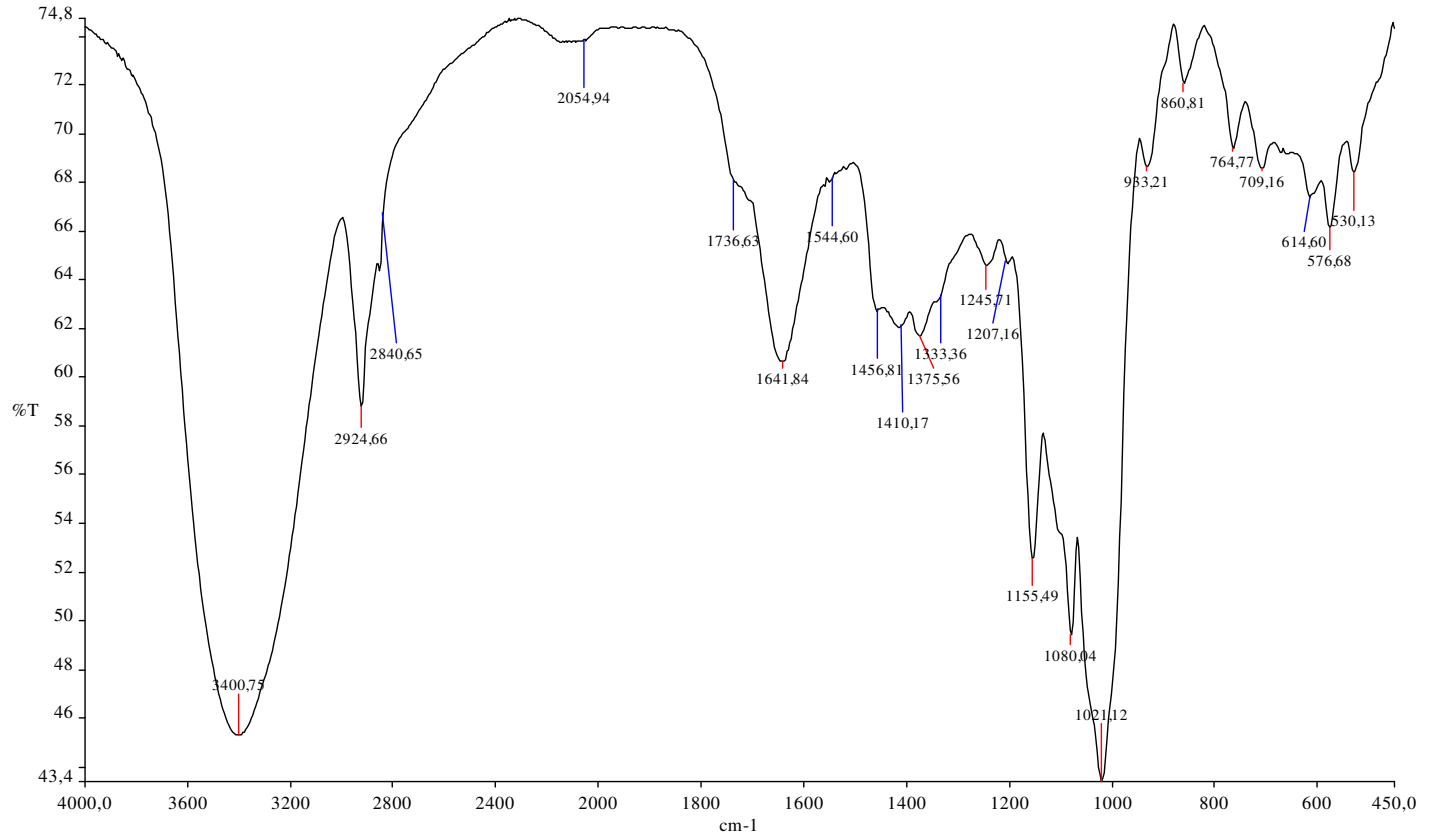
Bu panoda ayrıca reaktör sıcaklık göstergesi ve elektrik kesme şalteri bulunmaktadır. Reaktör sıcaklığı ısıtıcı yardımıyla izlenmektedir.

Karbonizasyon statik ortamda yürütülmüş ve reaktör içerisindeki inert ortam 15 dakika azot besleme ile hazırlanmıştır. Sıcaklık 900 °C'ye set edilerek 15 °C/dakika ısıtma hızı ile 20 gr kestane kabuğu karbonize edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştığında, o sıcaklıkta 30 dakika beklenmiş, süre sonunda ısıtma kesilerek reaktör ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra reaktör açılarak elde edilen adsorban madde denemelerde kullanılmak üzere alınmıştır. Kullanılan adsorbanın yüzey alanı Micromeritics Flowsorb II-2300 cihazı ile ölçülmüş, 280.42 m²/g olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.2'de adsorban maddeye ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) şekilleri, şekil 5.3, şekil 5.4 ve şekil 5.5'te ise FTIR eğrileri görülmektedir.

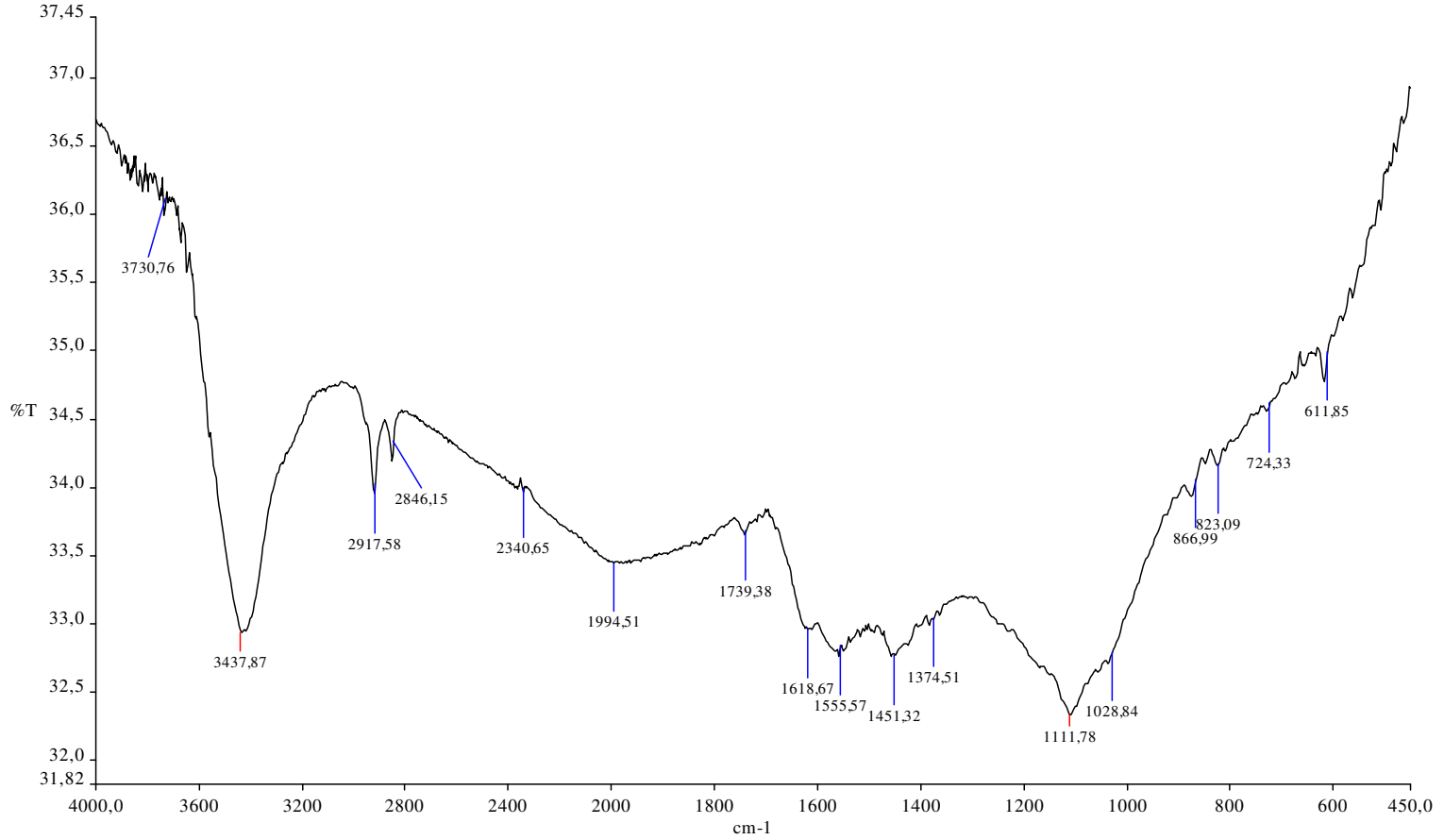


Şekil 5.2 Kestane kabuğunun SEM görüntüleri a) Başlangıçta b) karbonizasyon işleminden sonra (ısıtıcı aktivasyonu) c) Deney sonundaki (2,4-D giderimi sonrası) (a, 500 µm'de, b ve c 50 µm'de çekilmiştir.)



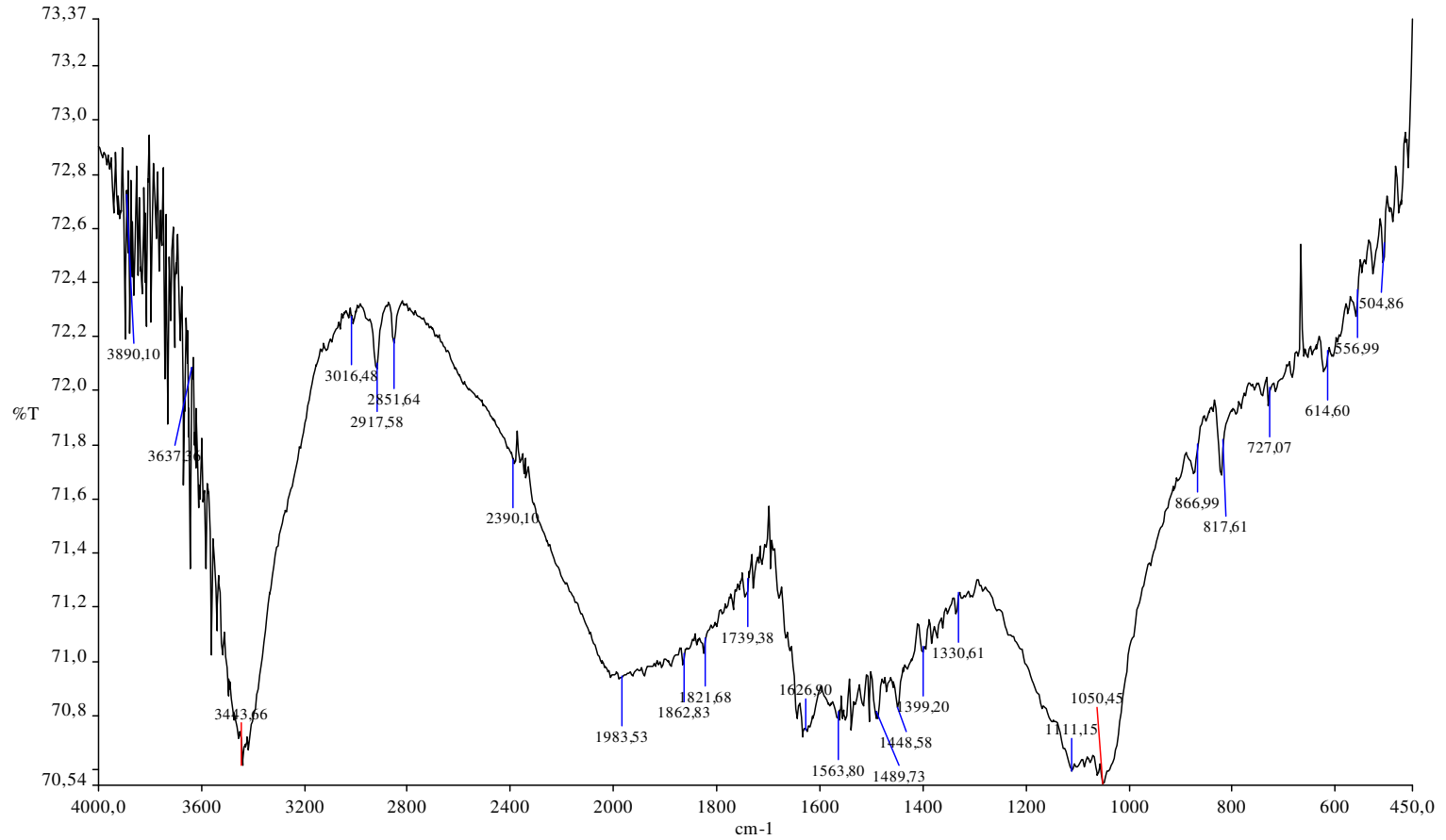
Şekil 5.3 Kestane kabuğunun başlangıçtaki FTIR eğrisi

Mineral Madde	: 933.21 - 860.81 - 764.77 - 709.16 - 614.6 - 576.68 - 530.13
C-O Gerilmesi	: 1021.12 – 1080.04 – 1155.49 – 1207.16
Asimetrik Simetrik Karboksil Yapıları	: 1333.36 – 1375.56 – 1410.17 – 1456.81 – 1544.60 – 1641.84 – 1736.63
Alifatik C-H Grupları	: 2840.65 – 2924.66 – 3400.75



Şekil 5.4 Kestane kabuğunun karbonizasyon işleminden sonraki FTIR eğrisi

Mineral Madde	: 611.85 – 724.33 – 823.09 – 866.99
C-O Gerilmesi	: 1028.84 – 1111.78
Asimetrik Simetrik Karboksil Yapıları	: 1374.51 – 1451.32 – 1555.57 – 1618.67 – 1739.38
Alifatik C-H Grupları	: 2846.15 – 2917.58 – 3437.87 – 3730.76



Şekil 5.5 Kestane kabuğunun deneyden sonraki FTIR eğrisi

Mineral Madde	: 504.86 – 556.99 – 614.60 – 727.07 – 817.61 – 866.99
C-O Gerilmesi	: 1050.45 – 1111.15 -
Asimetrik Simetrik Karboksil Yapıları	: 1330.61 – 1399.20 – 1448.58 – 1489.73 – 1563.80 – 1626.90 – 1739.38
Alifatik C-H Grupları	: 2851.64 – 2917.58 – 3016.48 – 3442.66 – 3637.30 – 3890.10

5.3 Kullanılan Cihazlar

Su Banyosu: Kermanlar

Spektrofotometre: Shimadzu Double beam UV-150-02

pH Metre: WTW series inolab pHmeter

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Jeol JSM-5410LV Scanning Microscope

Isıticılı Manyetik Karıştırıcı: IKA Combi Mag RCTD

Su Distilasyon Cihazı:TKA model

Cam reaktör Borucam

Elektronik Terazı: Ohaus series

Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR): Unicam Mattson model FTIR spektrometer

5.4 Yöntem

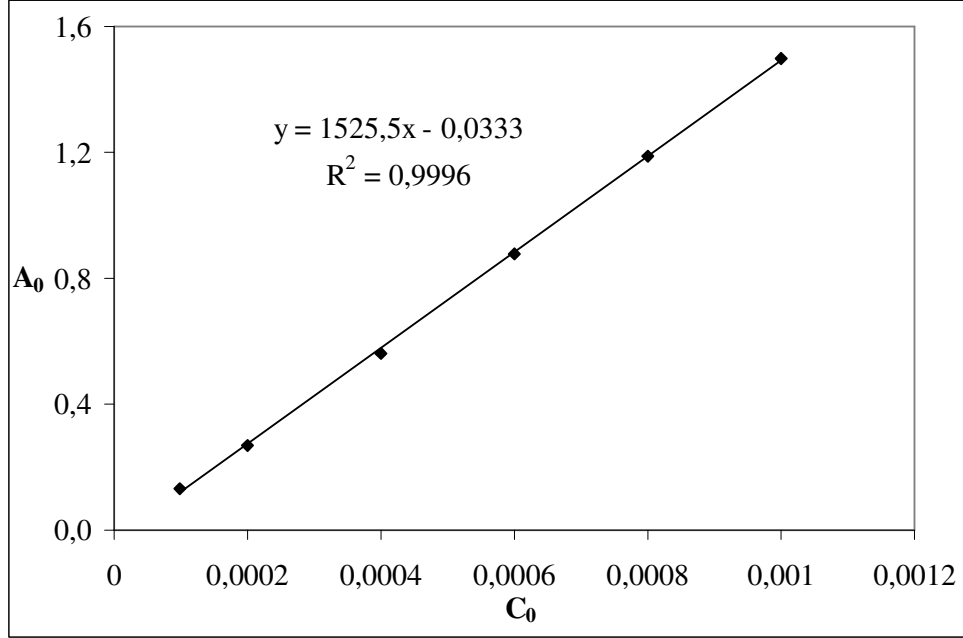
Çalışmada ilk olarak spektrofotometrede 2,4-D absorbansının ölçülebileceği dalga boyu tespit edilmiş ve 280 nm olarak bulunmuştur.

Pestisit çözeltisi hazırlamak için 0.22 g 2,4-D, 1 L suya ilave edilmiş ve iyice çözünmesi için 1 gün süre ile su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra elde edilen çözeltilerden 10, 20, 40, 60, 80 ml alınarak 100 ml'ye seyreltilmiştir. Ayrıca başlangıçtaki stok çözeltilerden de 100 ml alınmıştır. Burada elde edilen çözelti konsantrasyonları 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} ve 1×10^{-3} M'dir. Elde edilen bu çözeltilerden her birine 0.1 g aktif karbon eklenmiş ve yarım saat manyetik karıştırıcıda karışmaları sağlanmıştır. Yarım saat ara ile çözeltilerin üst berrak kısmından alınan numuneler santrifüj edildikten sonra spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülmüştür. Daha sonra kendi haline bırakılan çözeltilerin dengeye varma süreleri belirlenmeye çalışılmış ve dengeye varma zamanı 5 gün olarak tespit edilmiştir. Deneysel çalışma koşullarına ait pH = 6 civarındadır.

Çalışmalar sırasında sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla 25, 35, 45, 55 °C'lerde çalışılmıştır. Ayrıca pH'nin adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla pH; 3-11 aralığında çalışılmıştır. Aktif karbonun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkinliğinin belirlenmesi amacıyla ilk gün yarım saat arayla toplam 3 saat absorbans

değerleri ölçülmüş, diğer günler tek ölçüm alınmıştır. Ölçüm yapılırken üstten alınan sıvı faz santrifüjlenerek süzülmüştür.

Absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için başlangıç konsantrasyonları (C_0) ile başlangıç absorbans değerleri (A_0) arasında çizilen kalibrasyon eğrisinden faydalanılmış (Şekil 5.6) ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan 2,4-D miktarları belirlenmiştir.



Şekil 5.6 C_0 ile A_0 arasında çizilen kalibrasyon eğrisi ($R^2 = 0.9996$)

$$A = yC + z \quad (5.1)$$

$$C = (A - z)/y \quad (5.2)$$

Grafikten

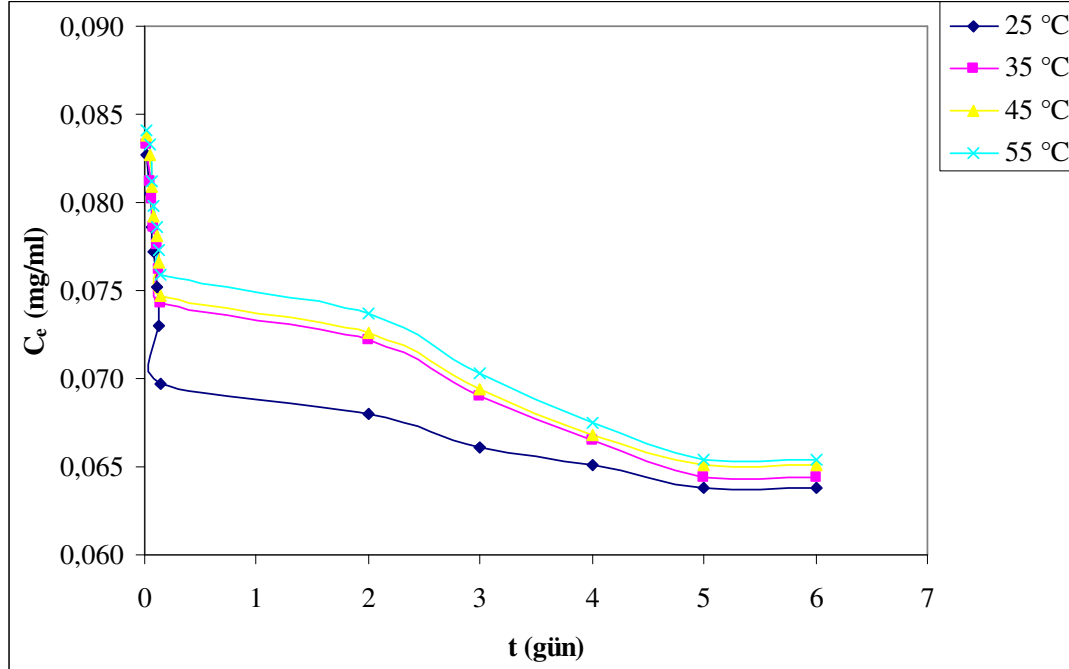
$$z = -0.0333$$

$$y = 1525.5$$

olarak bulunmuştur. Bu değerler kullanılarak 5.2'deki denklem yardımıyla spektrofotometreden okunan absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçilmiştir.

Çizelge 5.2 Denge konsantrasyonu (C_e) zaman verileri ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

t (gün)	C_e (mg/ml) (25 °C)	C_e (mg/ml) (35 °C)	C_e (mg/ml) (45 °C)	C_e (mg/ml) (55 °C)
0.021	0.0826	0.0832	0.0838	0.0841
0.042	0.0805	0.0812	0.0826	0.0832
0.063	0.0786	0.0802	0.0809	0.0812
0.081	0.0771	0.0786	0.0792	0.0797
0.104	0.0751	0.0776	0.0780	0.0786
0.125	0.0730	0.0762	0.0766	0.0773
0.145	0.0697	0.0743	0.0747	0.0759
2	0.0679	0.0721	0.0725	0.0737
3	0.0660	0.0689	0.0694	0.0702
4	0.0650	0.0665	0.0668	0.0675
5	0.0637	0.0643	0.0650	0.0653
6	0.0637	0.0643	0.0650	0.0653



Şekil 5.7 Konsantrasyon zaman grafiği ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

$$q = (\Delta C \cdot V)/m \quad (5.3)$$

Burada

V: Çözelti hacmi (ml)

ΔC : Konsantrasyon farkı (mg/ml)

m: Kullanılan adsorban madde miktarıdır (g).

Çizelge 5.2'deki denge konsantrasyonu verileri 5.3'teki denklikte yerine konulmuş ve birim adsorplama kapasitesine geçilmiştir.

Çizelge 5.3 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi değerleri ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

t (gün)	q_e değerleri (mg/g)			
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
0.021	5.32	4.74	4.16	3.88
0.042	7.48	6.76	5.32	4.74
0.063	9.36	7.77	7.05	6.76
0.081	10.80	9.35	8.78	8.20
0.104	12.80	10.36	9.93	9.36
0.125	14.98	11.81	11.37	10.65
0.145	18.30	13.68	13.25	12.10
2	20.03	15.84	15.41	14.26
3	21.90	19.02	18.58	17.72
4	22.91	21.47	21.18	20.46
5	24.21	23.63	22.91	22.62
6	24.21	23.63	22.91	22.62

5.5 Adsorpsiyon İzotermi

Elde edilen denge konsantrasyonu değerleri ve birim adsorplayıcı başına adsorplama kapasitesi değerlerinden faydalanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Bu izoterm teorik kısımda da bahsedildiği gibi sırası ile Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermidir.

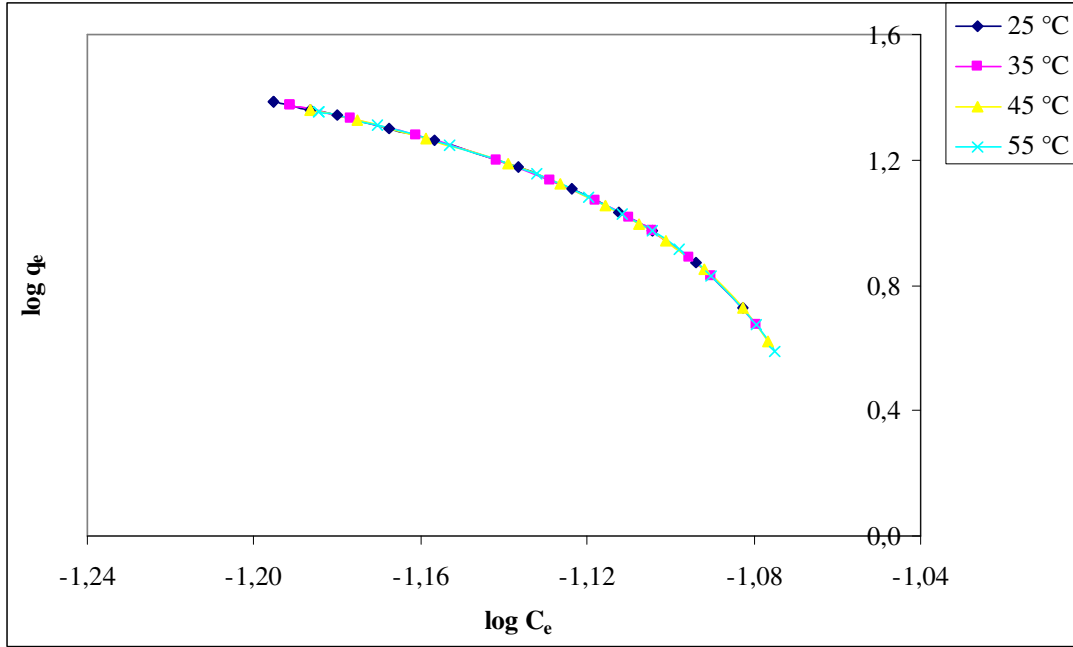
Denge verileri kullanılarak ilk önce Freundlich izotermi çizilmiştir. Bu amaçla önce $\log C_e$ ve $\log q_e$ değerleri hesaplanmış ve daha sonra grafik çizilmiştir.

Çizelge 5.4 Farklı sıcaklıklardaki log C_e değerleri ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

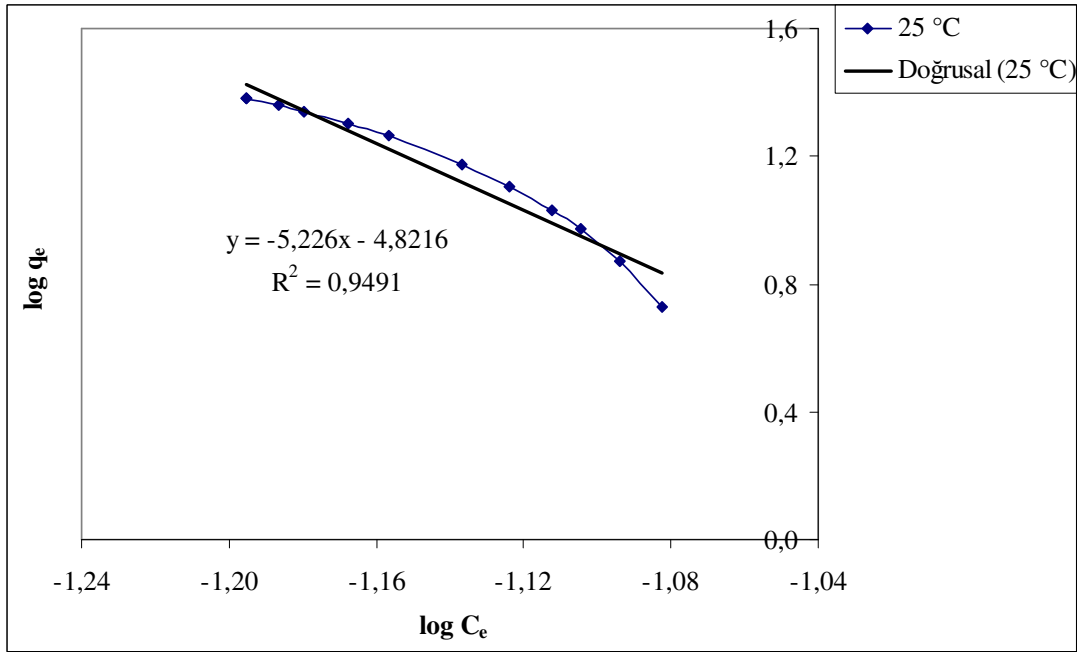
t (gün)	log C_e değerleri			
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
0.021	-1.082	-1.079	-1.076	-1.075
0.042	-1.094	-1.090	-1.082	-1.079
0.063	-1.104	-1.095	-1.091	-1.090
0.081	-1.112	-1.104	-1.101	-1.098
0.104	-1.124	-1.110	-1.107	-1.104
0.125	-1.136	-1.118	-1.115	-1.111
0.145	-1.156	-1.128	-1.126	-1.119
2	-1.167	-1.141	-1.139	-1.132
3	-1.179	-1.161	-1.158	-1.153
4	-1.186	-1.177	-1.175	-1.170
5	-1.195	-1.191	-1.186	-1.184
6	-1.195	-1.191	-1.186	-1.184

Çizelge 5.5 Farklı sıcaklıklardaki log q_e değerleri ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

t (gün)	log q_e değerleri			
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
0.021	0.72	0.67	0.61	0.58
0.042	0.87	0.83	0.72	0.67
0.063	0.97	0.89	0.84	0.83
0.081	1.03	0.97	0.94	0.91
0.104	1.10	1.01	0.99	0.97
0.125	1.17	1.07	1.05	1.02
0.145	1.26	1.13	1.12	1.08
2	1.30	1.20	1.18	1.15
3	1.34	1.27	1.27	1.24
4	1.36	1.33	1.32	1.31
5	1.38	1.37	1.36	1.35
6	1.38	1.37	1.36	1.35



Şekil 5.8 Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi



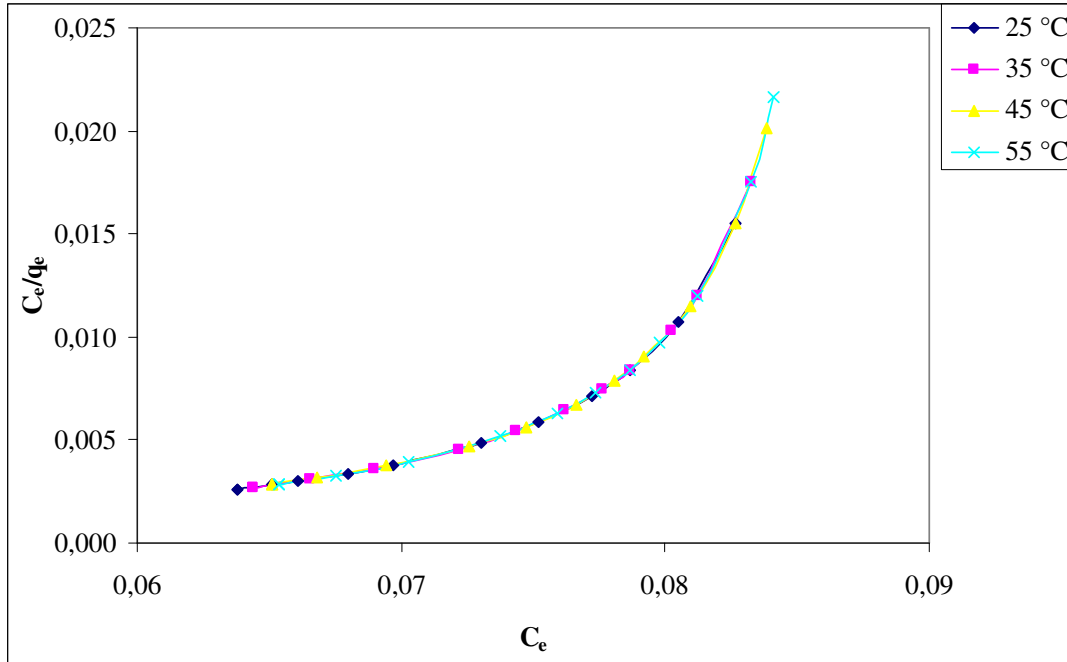
Şekil 5.9 25 °C'deki Freundlich izotermi ($R^2 = 0.9491$)

25 °C'deki Freundlich izotermi eğiminden $n = -0.19$ ve izoterm kesim noktasından $K_F = 1.5 \times 10^{-5} \text{ (mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$ olarak hesaplanmıştır.

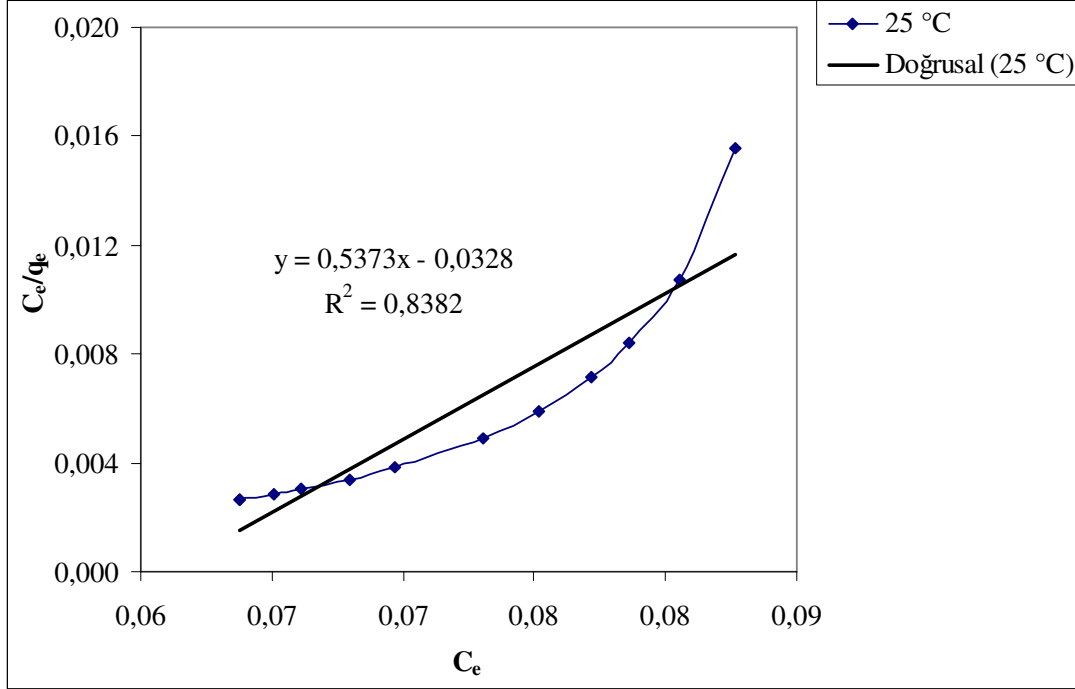
Langmuir izotermini çizebilmek için C_e / q_e değerleri hesaplanmış ve C_e 'ye karşı grafiği çizilmiştir.

Çizelge 5.6 Farklı sıcaklıklardaki C_e / q_e değerleri ($C_0 = 4 \times 10^{-4} M$)

t (gün)	C_e / q_e değerleri			
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
0.021	0.0155	0.0175	0.0201	0.0217
0.042	0.0108	0.0120	0.0155	0.0175
0.063	0.0084	0.0103	0.0115	0.0120
0.081	0.0071	0.0084	0.0090	0.0097
0.104	0.0059	0.0075	0.0079	0.0084
0.125	0.0049	0.0065	0.0067	0.0073
0.145	0.0038	0.0054	0.0056	0.0063
2	0.0034	0.0046	0.0047	0.0052
3	0.0030	0.0036	0.0037	0.0040
4	0.0028	0.0031	0.0032	0.0033
5	0.0026	0.0027	0.0028	0.0029
6	0.0026	0.0027	0.0028	0.0029



Şekil 5.10 Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi



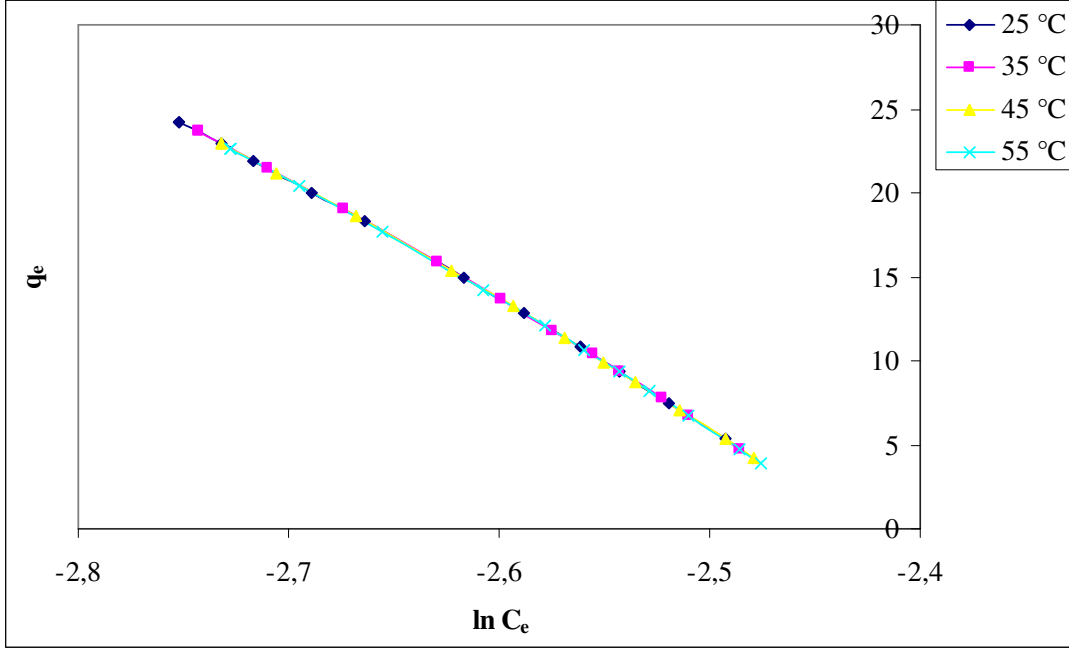
Şekil 5.11 25 °C'deki Langmuir izoterminin (R² = 0.8382)

25 °C'deki Langmuir izoterminin eğiminden $Q_0 = 1.86$ (mg/g), izotermin kesim noktasından $b = -16.40$ (L/mg) olarak hesaplanmıştır.

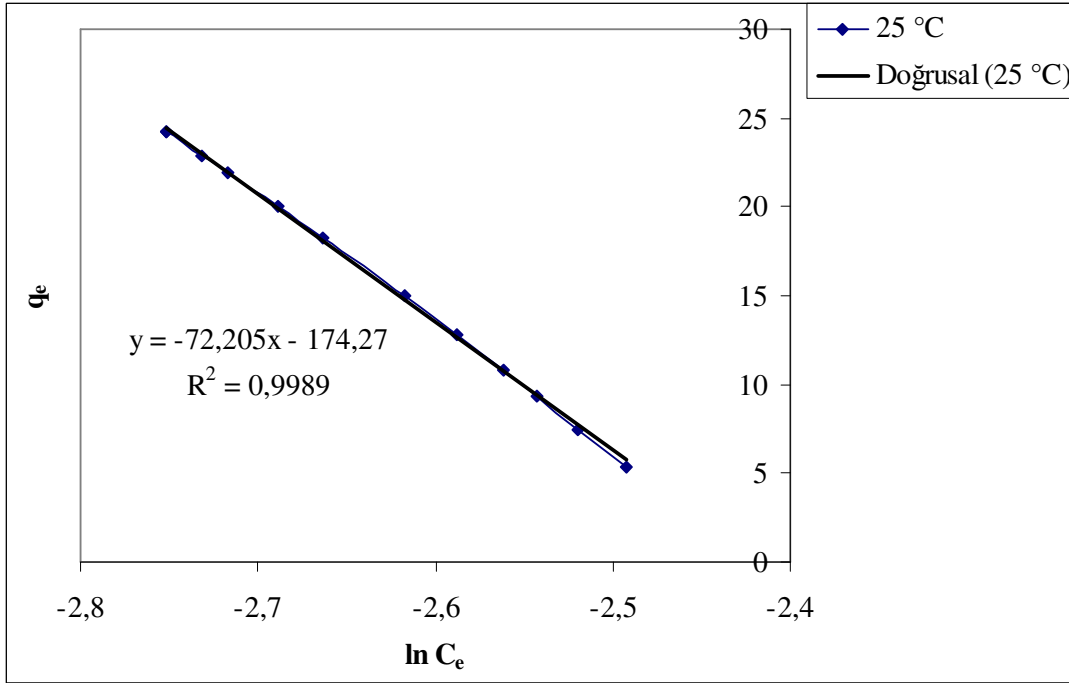
Temkin izoterminin için önce $\ln C_e$ değerleri hesaplanmış ve q_e 'ye karşı grafiği çizilmiştir.

Çizelge 5.7 Farklı sıcaklıklardaki $\ln C_e$ değerleri ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

t (gün)	$\ln C_e$			
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
0.021	-2.49	-2.49	-2.48	-2.48
0.042	-2.52	-2.51	-2.49	-2.49
0.063	-2.54	-2.52	-2.51	-2.51
0.081	-2.56	-2.54	-2.54	-2.53
0.104	-2.59	-2.56	-2.55	-2.54
0.125	-2.62	-2.57	-2.57	-2.56
0.145	-2.66	-2.60	-2.59	-2.58
2	-2.69	-2.63	-2.62	-2.61
3	-2.72	-2.67	-2.67	-2.66
4	-2.73	-2.71	-2.71	-2.70
5	-2.75	-2.74	-2.73	-2.73
6	-2.75	-2.74	-2.73	-2.73



Şekil 5.12 Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi



Şekil 5.13 25 °C'deki Temkin izotermi ($R^2 = 0.9989$)

Grafik yardımıyla Temkin izoterm sabitleri hesaplanmıştır. 25 °C'deki Temkin izotermi eğiminden $B_1 = -72.2$ ve kesim noktasından $K_T = 11.17$ (L/mg) olarak hesaplanmıştır.

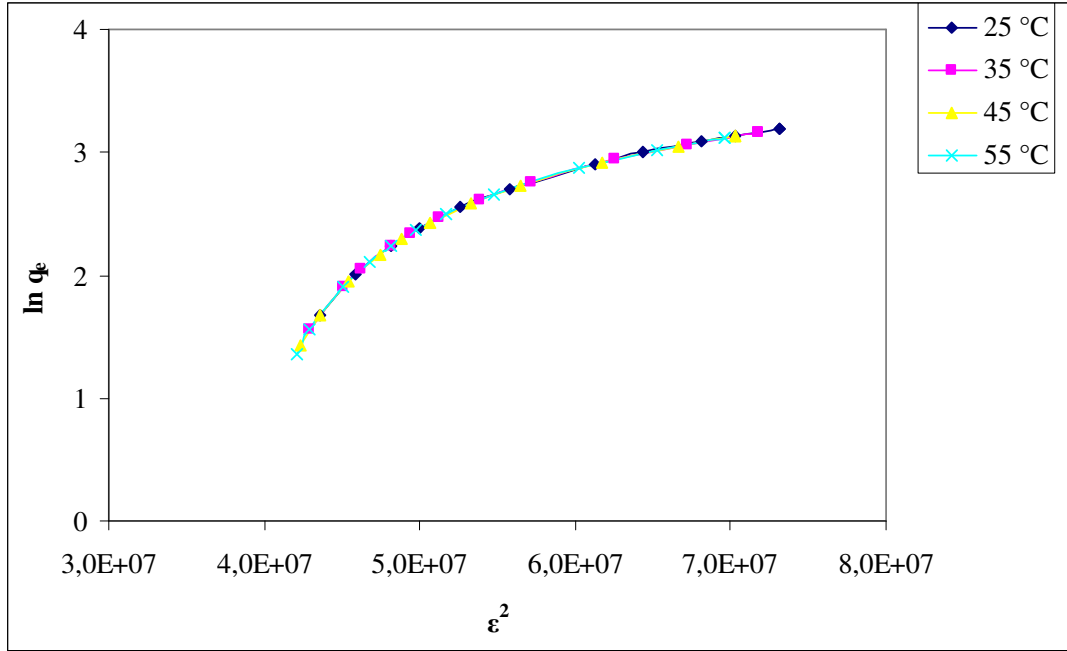
D-R izotermi için ε^2 ve $\ln q_e$ değerleri hesaplanmış ve daha sonra grafik çizilmiştir.

Çizelge 5.8 Farklı sıcaklıklardaki ε^2 değerleri ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

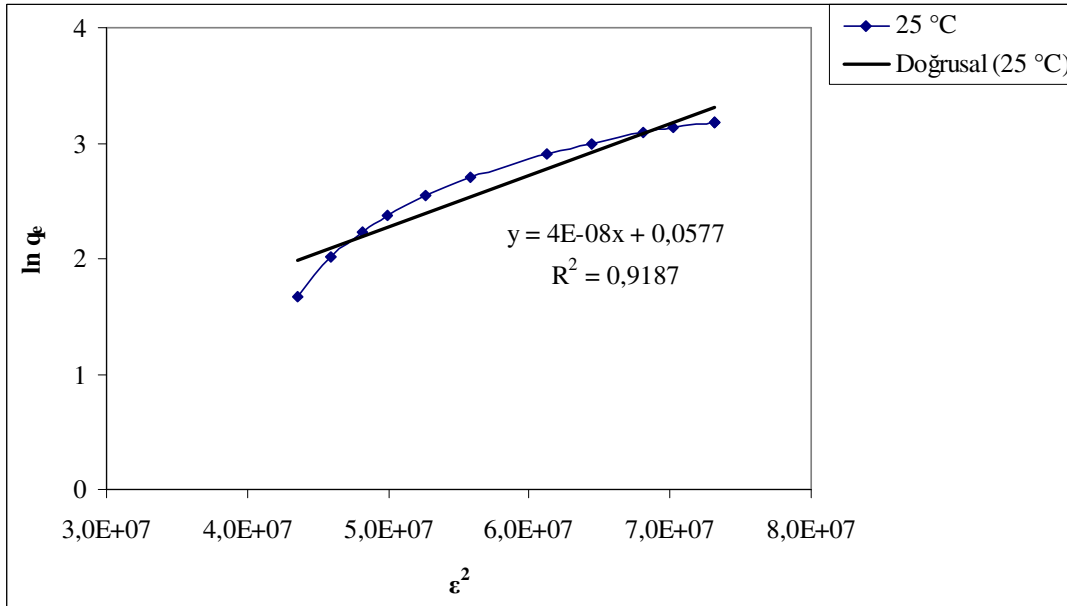
t (gün)	ε^2			
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
0.021	4.3×10^7	4.2×10^7	4.2×10^7	4.2×10^7
0.042	4.5×10^7	4.5×10^7	4.3×10^7	4.3×10^7
0.063	4.8×10^7	4.6×10^7	4.5×10^7	4.5×10^7
0.081	4.9×10^7	4.8×10^7	4.7×10^7	4.6×10^7
0.104	5.2×10^7	4.9×10^7	4.8×10^7	4.8×10^7
0.125	5.5×10^7	5.1×10^7	5.0×10^7	4.9×10^7
0.145	6.1×10^7	5.3×10^7	5.3×10^7	5.1×10^7
2	6.4×10^7	5.7×10^7	5.6×10^7	5.4×10^7
3	6.8×10^7	6.2×10^7	6.1×10^7	6.0×10^7
4	7.0×10^7	6.7×10^7	6.6×10^7	6.5×10^7
5	7.3×10^7	7.1×10^7	7.0×10^7	6.9×10^7
6	7.3×10^7	7.1×10^7	7.0×10^7	6.9×10^7

Çizelge 5.9 Farklı sıcaklıklardaki $\ln q_e$ değerleri ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

t (gün)	$\ln q_e$			
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
0.021	1.67	1.56	1.43	1.36
0.042	2.01	1.91	1.67	1.56
0.063	2.24	2.05	1.95	1.91
0.081	2.38	2.24	2.17	2.10
0.104	2.55	2.34	2.30	2.24
0.125	2.71	2.47	2.43	2.37
0.145	2.91	2.62	2.58	2.49
2	3.00	2.76	2.74	2.66
3	3.09	2.95	2.92	2.87
4	3.13	3.07	3.05	3.02
5	3.19	3.16	3.13	3.12
6	3.19	3.16	3.13	3.12



Şekil 5.14 Farklı sıcaklıklardaki Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi



Şekil 5.15 25 °C'deki Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi ($R^2 = 0.9187$)

Grafik yardımıyla D-R izoterm sabitleri hesaplanmıştır. 25 °C'deki D-R izotermine eğiminden $B = -4 \times 10^{-8}$ ve kesim noktasından $Q_s = 1,06$ (mg/g) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.10 Adsorpsiyon izotermlerine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları

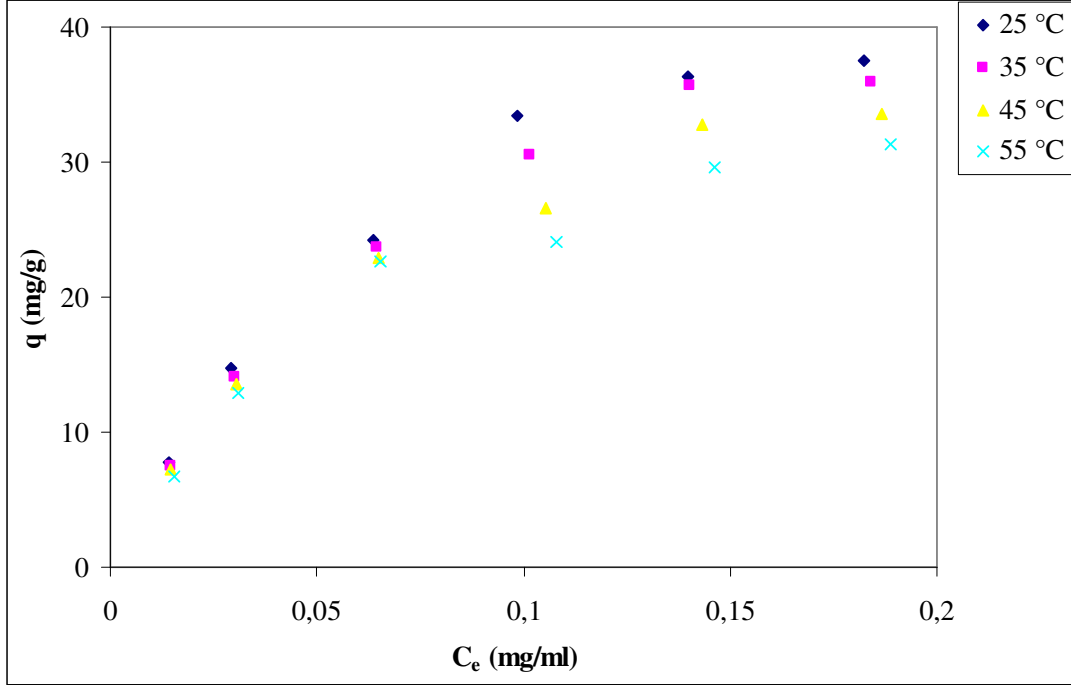
Freundlich İzotermi				
Parametreler	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
K_F ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	1.5×10^{-5}	6.4×10^{-6}	1.8×10^{-6}	9.5×10^{-7}
n	-0.19	-0.18	-0.17	-0.16
R^2	0.9491	0.9385	0.9316	0.9251
Langmuir İzotermi				
Q_0 (mg/g)	1.86	1.65	1.38	1.27
b	-16.40	-16.07	-15.78	-15.50
R^2	0.8382	0.8029	0.7894	0.7698
Temkin İzotermi				
B_1	-72.2	-72.8	-73.6	-73.9
K_T (L/mg)	11.17	11.19	11.21	11.22
R^2	0.9989	0.9988	0.9988	0.9988
Dubinın–Radushkevich (D-R) İzotermi				
B	-4×10^{-8}	-5×10^{-8}	-5×10^{-8}	-6×10^{-8}
Q_s (mg/g)	1.06	0.87	0.64	0.55
R^2	0.9187	0.9045	0.8961	0.8883

5.6 Giles Sınıflandırması

Giles sınıflandırılmasının yapılabilmesi amacıyla 25, 35, 45, 55 °C’lerdeki Giles sınıflandırılmasına ait veriler çizelge 5.10’da görülmektedir. Bu değerler kullanılarak Giles izoterm eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.16)

Çizelge 5.11 Farklı sıcaklıklardaki Giles sınıflandırması verileri

T (°C)	C₀	0.022	0.044	0.088	0.132	0.176	0.22
25 °C	C_e	0.0142	0.0294	0.0638	0.0986	0.140	0.183
	q	7.83	14.68	24.22	33.46	36.35	37.53
35 °C	C_e	0.0145	0.0298	0.0644	0.102	0.140	0.184
	q	7.53	14.10	23.63	30.57	35.63	35.93
45 °C	C_e	0.0148	0.0305	0.0650	0.106	0.143	0.187
	q	7.25	15.53	22.92	26.54	32.75	33.49
55 °C	C_e	0.0153	0.0310	0.0654	0.108	0.146	0.189
	q	6.67	12.95	22.63	24.08	25.58	31.32



Şekil 5.16 Farklı sıcaklıklardaki Giles izotermi

Kestane kabuğundan elde edilen aktif karbon için C_e ile q arasında çizilen izotermi Giles sınıflandırmasından tüm çalışına sıcaklıklar için izoterm eğrilerinin L tipi izotermine uyduğu görülmüştür.

5.7 pH Etkisi

pH'nin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini araştırmak üzere 4×10^{-4} M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltinin 25 °C'de, farklı pH'lerde (3-11) adsorpsiyon işlemi gözlenerek denge konsantrasyonu ölçülmüş ve aşağıdaki formül kullanılarak adsorpsiyon verimi hesaplanmıştır.

$$\% A = [(C_0 - C_e) / C_0] \cdot 100 \quad (5.4)$$

Burada;

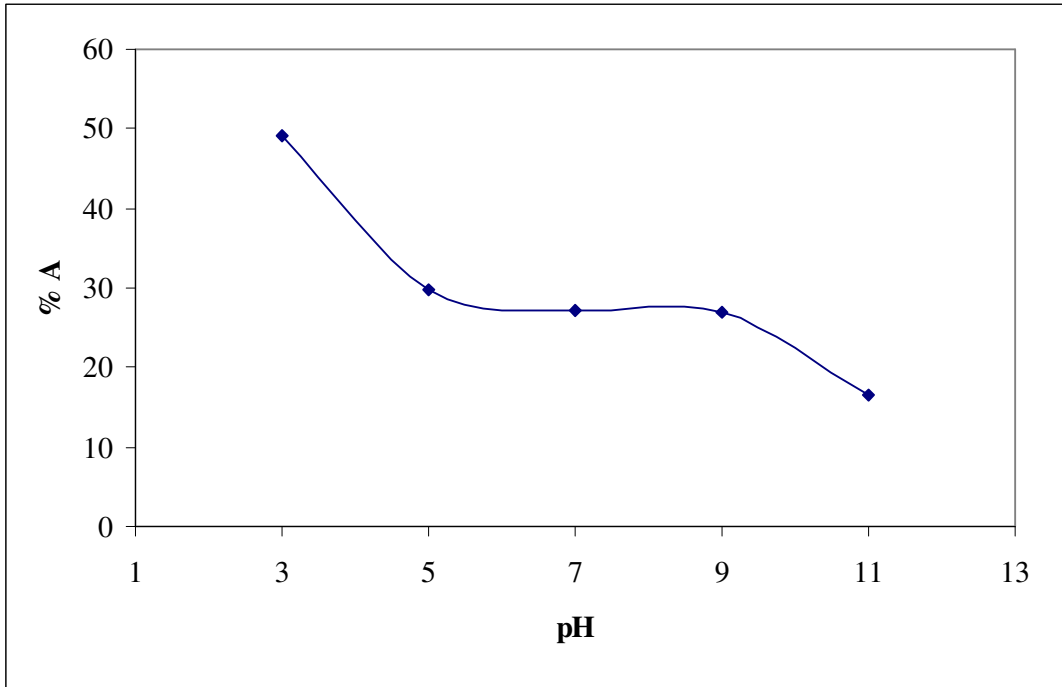
% A: Adsorpsiyon miktarı (yüzde olarak)

C_0 : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/ml)

C_e : Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltinin denge konsantrasyonunu (mg/ml) göstermektedir.

Çizelge 5.12 25 °C'deki pH-konsantrasyon değerleri ($C_0 = 4 \times 10^{-4}$ M)

pH	C_0 (mg/ml)	C_e (mg/ml)	% A
3	0.0870	0.044	49.23
5	0.0862	0.060	29.75
7	0.0847	0.061	27.24
9	0.0857	0.062	26.92
11	0.0848	0.070	16.48



Şekil 5.17 pH-% A grafiği

5.8 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla Pseudo denklemleri kullanılmıştır. Teorik kısımda da belirtildiği gibi iki tane Pseudo denklemi bulunmaktadır. I. dereceden Pseudo denklemi kimi kaynaklarda Lagergren eşitliği olarak da geçmektedir. Diğeri ise II. dereceden Pseudo denklemdir.

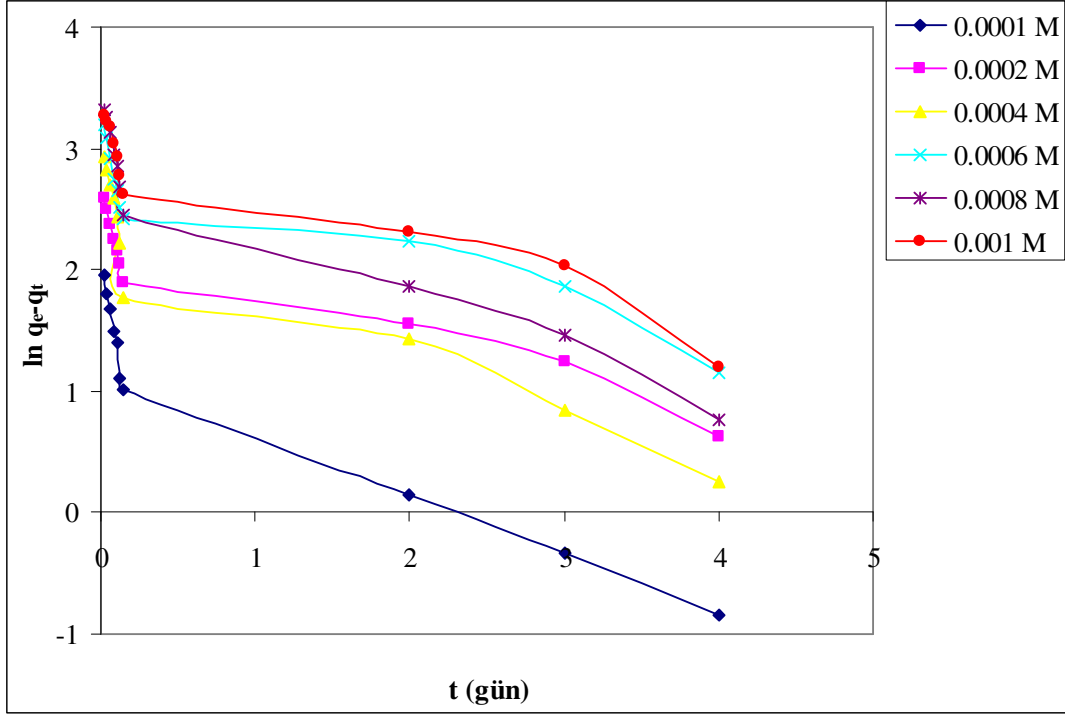
I. dereceden Pseudo denkleminin uygulanabilmesi amacıyla önce $\ln(q_e - q_t)$ oluşturulmuş ve daha sonra zamana karşı grafiği çizilerek eğrilere ait k_1 sabiti ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir.

Çizelge 5.13 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki q değerleri (25 °C)

t (gün)	q değerleri					
	1×10^{-4} M	2×10^{-4} M	4×10^{-4} M	6×10^{-4} M	8×10^{-4} M	1×10^{-3} M
0.021	0.75	1.41	5.32	8.94	8.52	11.13
0.042	1.76	2.56	7.48	11.53	10.54	12.43
0.063	2.48	3.86	9.35	14.99	13.28	13.58
0.081	3.35	5.16	10.80	17.88	17.17	16.47
0.104	3.78	6.02	12.82	19.32	19.05	18.63
0.125	4.79	6.90	14.98	21.05	21.79	21.37
0.145	5.08	8.04	18.30	22.20	24.82	23.68
2	6.67	9.92	20.03	24.08	29.86	27.42
3	7.10	11.22	21.90	26.96	32.03	29.88
4	7.39	12.80	22.91	30.28	34.19	34.20

Çizelge 5.14 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $\ln q_e - q_t$ değerleri (25 °C)

t (gün)	$\ln q_e - q_t$ değerleri					
	1×10^{-4} M	2×10^{-4} M	4×10^{-4} M	6×10^{-4} M	8×10^{-4} M	1×10^{-3} M
0.021	1.95	2.58	2.93	3.20	3.32	3.27
0.042	1.80	2.49	2.81	3.08	3.25	3.22
0.063	1.67	2.38	2.69	2.91	3.13	3.17
0.081	1.50	2.25	2.59	2.74	2.95	3.04
0.104	1.39	2.15	2.43	2.64	2.85	2.93
0.125	1.10	2.05	2.22	2.51	2.67	2.78
0.145	1.01	1.89	1.77	2.42	2.44	2.62
2	0.14	1.56	1.43	2.23	1.87	2.31
3	-0.32	1.24	0.83	1.87	1.46	2.03
4	-0.84	0.62	0.26	1.15	0.77	1.20



Şekil 5.18 Farklı başlangıç konsantrasyonları için I. mertebeden Pseudo grafiği

Grafiğin (Şekil 5.18) eğiminden k_1 değerleri 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} , 1×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla 0.62, 0.40, 0.58, 0.38, 0.55 ve 0.42 1/gün olarak bulunmuştur.

Denklemler

$$y = -0.6185x + 1.5344 \quad (1 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.5)$$

$$y = -0.3941x + 2.3022 \quad (2 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.6)$$

$$y = -0.5739x + 2.5509 \quad (4 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.7)$$

$$y = -0.3777x + 2.8416 \quad (6 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.8)$$

$$y = -0.5465x + 2.9987 \quad (8 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.9)$$

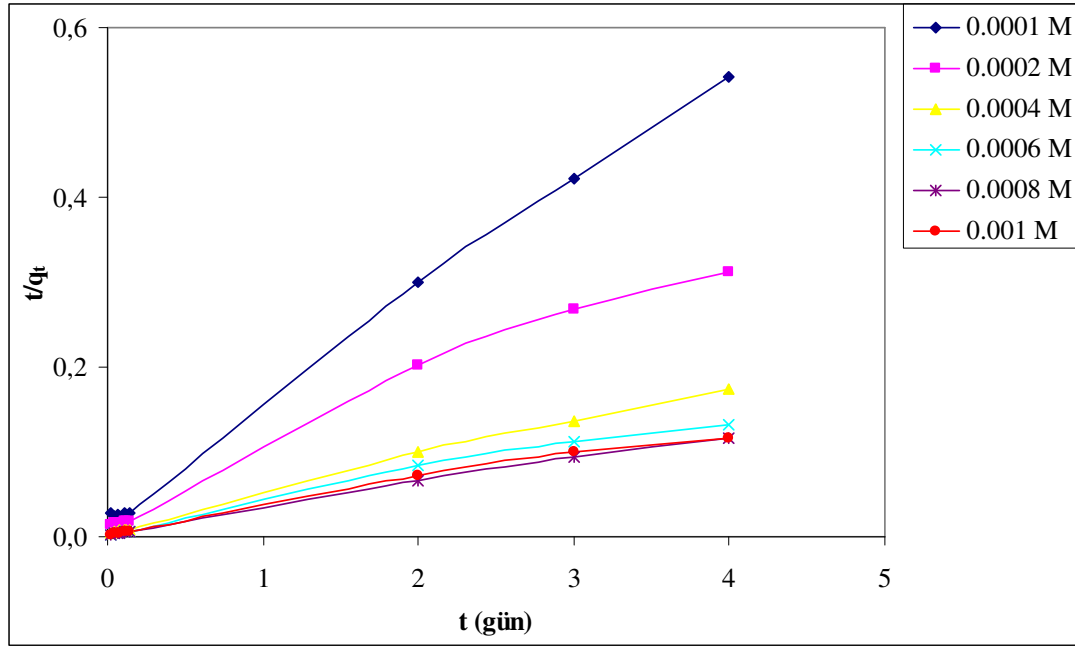
$$y = -0.417x + 3.0607 \quad (1 \times 10^{-3} \text{ M}) \quad (5.10)$$

olarak bulunmuştur.

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 5.15 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki t/q_t değerleri (25 °C)

t (gün)	t/q_t					
	1×10^{-4} M	2×10^{-4} M	4×10^{-4} M	6×10^{-4} M	8×10^{-4} M	1×10^{-3} M
0.021	0.027	0.014	0.003	0.002	0.002	0.001
0.042	0.023	0.016	0.005	0.003	0.003	0.003
0.063	0.025	0.016	0.006	0.004	0.004	0.004
0.081	0.024	0.015	0.007	0.004	0.004	0.005
0.104	0.027	0.017	0.008	0.005	0.005	0.005
0.125	0.026	0.018	0.008	0.005	0.005	0.005
0.145	0.028	0.018	0.007	0.006	0.005	0.006
2	0.300	0.201	0.100	0.083	0.067	0.073
3	0.422	0.267	0.137	0.111	0.093	0.100
4	0.541	0.312	0.174	0.132	0.117	0.117



Şekil 5.19 Farklı başlangıç konsantrasyonları için II. mertebeden Pseudo grafiği

Grafiğin (Şekil 5.19) eğiminden k_2 değerleri 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} , 1×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla 1.1, 0.52, 0.49, 0.42, 0.32 ve 0.32 [g/(mg.gün)] olarak bulunmuştur.

Denklemler

$$y = 0.1339x + 0.0163 (1 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.11)$$

$$y = 0.0807x + 0.0124 (2 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.12)$$

$$y = 0.0439x + 0.0039 (4 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.13)$$

$$y = 0.0346x + 0.0028 (6 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.14)$$

$$y = 0.0296x + 0.0027 (8 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.15)$$

$$y = 0.0306x + 0.0029 (1 \times 10^{-3} \text{ M}) \quad (5.16)$$

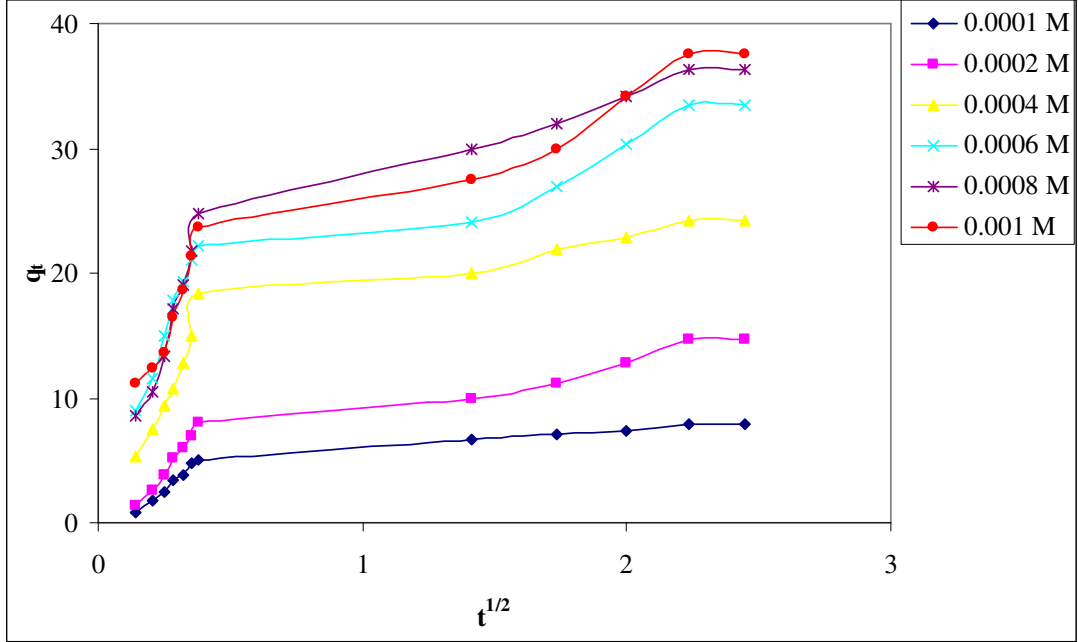
olarak bulunmuştur.

Birinci ve ikinci dereceden Pseudo denklemleri difüzyon mekanizmasını açıklayamadığından difüzyon mekanizmasının açığa kavuşması partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Bazı kaynaklarda bu model Morris–Weber eşitliği olarak da geçmektedir.

Partikül içi difüzyon modelini uygulayabilmek için zaman (t) değerlerinin karekökü alınmış ve q_t ile grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 5.16 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $t^{1/2}$ - q_t değerleri (25 °C)

$t^{1/2}$	q_t					
	$1 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2 \times 10^{-4} \text{ M}$	$4 \times 10^{-4} \text{ M}$	$6 \times 10^{-4} \text{ M}$	$8 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$
0.14	0.75	1.41	5.32	8.94	8.52	11.13
0.20	1.76	2.56	7.48	11.53	10.54	12.43
0.25	2.48	3.86	9.35	14.99	13.28	13.58
0.28	3.35	5.16	10.80	17.88	17.17	16.47
0.32	3.78	6.02	12.82	19.32	19.05	18.63
0.35	4.79	6.90	14.98	21.05	21.79	21.37
0.38	5.08	8.04	18.30	22.20	24.82	23.68
1.41	6.67	9.92	20.03	24.08	29.86	27.42
1.73	7.10	11.22	21.90	26.96	32.03	29.88
2	7.39	12.80	22.91	30.28	34.19	34.20
2.23	7.82	14.68	24.21	33.45	36.35	37.52
2.45	7.82	14.68	24.21	33.45	36.35	37.52



Şekil 5.20 Farklı başlangıç konsantrasyonları için partikül içi difüzyon modeli grafiği

Grafiğin (Şekil 5.20) eğiminden k_i değerleri 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} , 1×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla 2.48, 4.77, 6.75, 8.15, 10.27 ve 10.09 ($\text{mg g}^{-1} \text{gün}^{1/2}$), denkleme ait c sabiti ise sırası ile 2.48, 3.44, 9.41, 14.03, 13.60 ve 13.76 olarak bulunmuştur.

Denklemler

$$y = 2.4749x + 2.4755 \quad (1 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.17)$$

$$y = 4.7653x + 3.4326 \quad (2 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.18)$$

$$y = 6.7509x + 9.4069 \quad (4 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.19)$$

$$y = 8.1436x + 14.028 \quad (6 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.20)$$

$$y = 10.27x + 13.591 \quad (8 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad (5.21)$$

$$y = 10.089x + 13.759 \quad (1 \times 10^{-3} \text{ M}) \quad (5.22)$$

olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.17 Adsorpsiyon kinetiğine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları

I. Dereceden Pseudo Denklemi						
Parametreler	1x10⁻⁴ M	2x10⁻⁴ M	4x10⁻⁴ M	6x10⁻⁴ M	8x10⁻⁴ M	1x10⁻³ M
k ₁	0.62	0.40	0.57	0.38	0.54	0.42
R ²	0.9204	0.9005	0.8872	0.8424	0.9179	0.8981
II. Dereceden Pseudo Denklemi						
k ₂	1.1	0.52	0.49	0.42	0.32	0.32
R ²	0.9984	0.9882	0.9974	0.9902	0.9971	0.9901
Partikül İçi Difüzyon Modeli						
k _i	2.48	4.77	6.75	8.15	10.27	10.09
c	2.48	3.44	9.41	14.03	13.60	13.76
R ²	0.8164	0.8938	0.8103	0.8386	0.8513	0.9055

5.9 Termodinamik Hesaplamalar

2,4-D'nin aktif karbon ile adsorpsiyonuna ait termodinamik değerlerin hesaplanmasında aşağıdaki formüllerden faydalanılmıştır.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5.23)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5.24)$$

$$\ln K_c = (\Delta S/R) - [\Delta H/(R.T)] \quad (5.25)$$

$$K_c = C_{ad}/(1 - C_{ad}) \quad (5.26)$$

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)

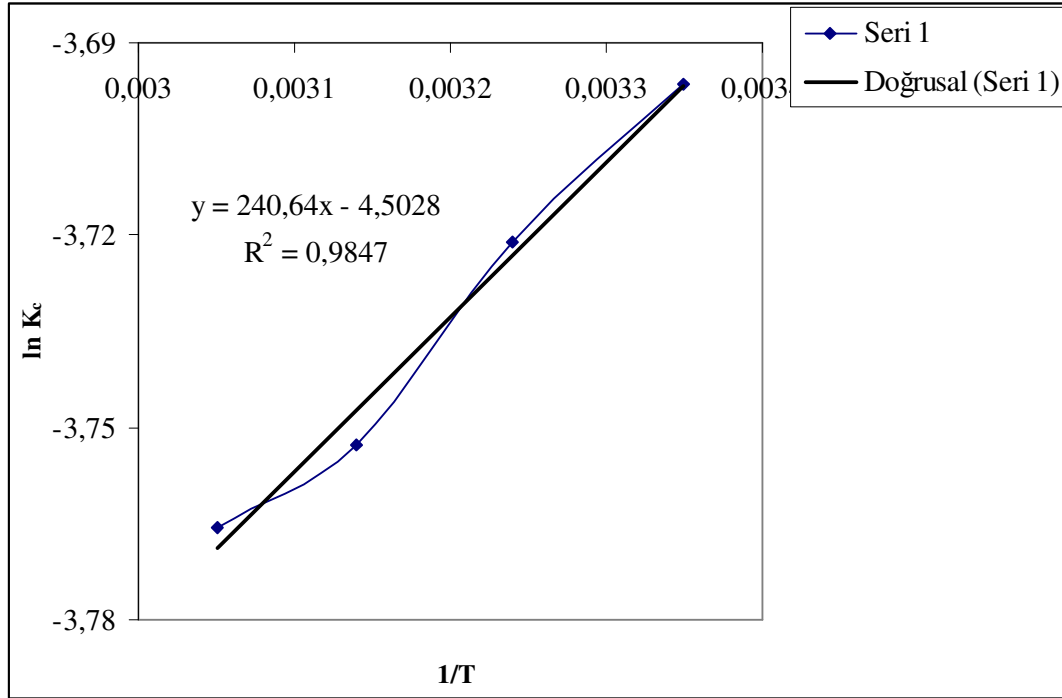
T: Sıcaklık (K)

K_c: Denge sabiti

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

Çizelge 5.18 Farklı sıcaklıklar için $\ln K_c$ değerleri ($C_0 = 0,088$ mg/ml)

C_{ad} (mg/ml)	T (K)	1/T	K_c	$\ln K_c$
0.0242	298.15	3.35×10^{-3}	0.0248	-3.696
0.0236	308.15	3.24×10^{-3}	0.0242	-3.721
0.0229	318.15	3.14×10^{-3}	0.0234	-3.752
0.0226	328.15	3.05×10^{-3}	0.0231	-3.765

**Şekil 5.21** $\ln K_c$ -1/T grafiği ($R^2 = 0,9847$)

Grafiğin eğiminden (Şekil 5.20) ΔH değeri -478.15 cal/mol, kesim noktasından ise ΔS değeri -8.94 cal/mol.K olarak bulunmuştur.

Sisteme ait Gibbs serbest enerji değişimi değerleri 25, 35, 45 ve 55 °C için sırası ile 2187.3, 2276.7, 2366.1 ve 2455.5 cal/mol olarak hesaplanmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kestane kabuğundan elde edilen aktif karbon ile 2,4-D nin adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi 5 gün olarak bulunmuştur.

Sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve pH'nin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisinin incelendiği bu çalışmada sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 5.2). Benzer sonuçlar Gupta ve arkadaşlarının (2006) çalışmasında da görülmektedir.

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek üzere 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} , 1×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonlarında çalışılmış ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüş ve 25 °C'de pH = 6'de sırası ile % 35.56, % 33.37, % 27.52, % 25.35, % 20.66 ve % 17.06 olarak gerçekleşmiştir. Benzer sonuçlar Aksu ve Kabasakal'ın (2004) çalışmasında ve Memon ve arkadaşlarının (2007) çalışmasında da görülmektedir. Düşük derişimlerde görülen yüksek adsorpsiyon verimi pestisit moleküllerinin aktivitelere 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.

pH'nin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek üzere 3-11 pH aralığında çalışılmış ve asidik ortamda gerçekleşen adsorpsiyon işleminin daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. $C_0 = 4.10^{-4}$ M olan sulu çözelti için 25 °C'de, pH = 3'te adsorpsiyon verimi % 49.23 olarak gerçekleşmiştir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminde düşüş gözlenmiştir (Çizelge 5.12). Benzer sonuçlar Al-Qodah ve arkadaşlarının (2007) çalışmasında ve Hameed ve arkadaşlarının (2008) çalışmasında da görülmektedir.

Denge verilerine Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi uygulanmıştır. İzoterm eğrilerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışıyla azaldığı görülmüştür (Çizelge 5.10). İzoterm eğrilerine ait korelasyon katsayılarından denge verilerini Temkin izotermi daha iyi temsil ettiği görülmektedir.

Giles sınıflandırmasından tüm çalışılan sıcaklıklar için izoterm eğrilerinin L tipi izotermine uyduğu görülmüştür (Şekil 5.16).

Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 1. ve 2. Pseudo denklikleri kullanılmış ve elde edilen sonuçlardan sistemin II. mertebeden kinetik ile geliştiğı görülmüştür. Ayrıca partikül içi difüzyonunun da adsorpsiyonda önemli rol oynadığı bulunmuştur (Çizelge 5.17).

Yapılan termodinamik hesaplamalar sonucu ΔH değeri -478.15 cal/mol, ΔS değeri -8.94 cal/mol.K olarak bulunmuştur. Negatif ΔH değerleri sistemin ekzotermik olduğunu ispatlamaktadır. Sisteme ait ΔG değerlerinin pozitif çıkması prosesin kendiliğinden olma eğilimi olmadığını göstermektedir.

Sonuçta kestane kabuğundan elde edilen düşük maliyetli aktif karbon ile pestisit giderimi mümkün olmasına rağmen ticari aktif karbona kıyasla adsorpsiyon verimi düşük kalmıştır.

Bu çalışmanın devamında kestane kabuğundan elde edilen adsorban maddenin uygun bir kimyasal madde ile aktive edilmesi (kimyasal aktivasyon) ve sonuçların incelenmesi yerinde olacaktır. Literatürde yapılan çalışmalarda kimyasal aktivasyon için HNO_3 , HCl gibi asitler sıklıkla kullanılmaktadır. Memon ve arkadaşlarının (2007) çalışmasında kestane kabuklarından elde edilen adsorbanın kimyasal aktivasyonu için HNO_3 kullanılmış ve adsorpsiyon verimi % 99 olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akhtar, M., Hasany, S. M., Bhangar, M. I. ve Iqbal, S., (2007), "Low Cost Sorbents for the Removal of Methyl Parathion Pesticide from Aqueous Solutions", *Chemosphere*, 66(10):1829–1838.
- 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.
- Alam, J. B., Dikshit, A. K. ve Bandyopadhyay M., (2005), "Evaluation of Thermodynamic Properties of Sorption of 2,4-D and Atrazine by Tire Rubber Granules", *Separation and Purification Technology*, 42(1):85-90.
- Al-Qodah, Z., Shawaqfeh, A. T. Ve Lafi W. K., (2007), "Adsorption of Pesticides from Aqueous Solutions Using Oil Shale Ash", *Desalination*, 208(1-3):294-305.
- Alyüz, B. ve Veli, S., (2005), "Ağır Metal İçeren 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 A., (2006), "Organoklorlu Pestisit Endosülfanın Toprakta Biyolojik Olarak Giderimi", *Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Ayrancı, E. ve Hoda, N., (2004), "Studies on Removal of Metribuzin, Bromacil, 2,4-D and Atrazine from Water by Adsorption on High Area Carbon Cloth", *Journal of Hazardous Materials*, B112:(1-2)163-168.
- Belmouden, M., Assabbane, A. ve Ichou, Y. A., (2001), "Removal of 2,4-Dichloro Phenoxyacetic Acid from Aqueous Solution by Adsorption on Activated Carbon. A Kinetic Study", *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26(2):79-85.
- Binici, B., Karakaş, S. Y. ve Hilmioğlu N., (2007), "Yağmur Suyunda PAH ve Pestisit Tayini ve Kaynak Tespiti", 21. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Brown, N. W., Roberts, E. P. L., Chasiotis, A., Cherdron, T. ve Sanghrajka, N., (2004), "Atrazine Removal Using Adsorption and Electrochemical Regeneration", *Water Research*, 38(13):3067-3074.
- Bulut, E., Özacar, M. ve Şengil, İ. A., (2008), "Adsorption of Malachite Green onto Bentonite: Equilibrium and Kinetic Studies and Process Design", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3):234-246.
- Chrisman, J. R., Koifman, S., Sarcinelli, P. N., Moreira, J. C., Koifman, R. J. ve Meyer, A., (2008), "Pesticide Sales and Adult Male Cancer Mortality in Brazil", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, (baskıda).
- Demirbaş, E., Dizge, N., Sulak, M. T. Ve Kobya M., (2008a), "Adsorption Kinetics and Equilibrium of Copper from Aqueous Solutions Using Hazelnut Shell Activated Carbon", *Chemical Engineering Journal*, (baskıda).

- Demirbaş E., Kobyra M. ve Sulak M. T., (2008b), "Adsorption Kinetics of a Basic Dye from Aqueous Solutions onto Apricot Stone Activated Carbon", *Bioresource Technology*, 99(13):5368-5373.
- Galt, R. E., (2008), "Beyond The Circle of Poison: Significant Shifts in the Global Pesticide Complex, 1976–2008", *Global Environmental Change*, (baskıda).
- Gullón I. M. ve Font, R., (2001), "Dynamic Pesticide Removal with Activated Carbon Fibers", *Water Research*, 35(2): 516-520.
- Gupta, V. K., Ali, İ., Suhas ve Saini, V. K., (2006), "Adsorption of 2,4-D and Carbofuran Pesticides Using Fertilizer and Steel Industry Wastes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(2):556-563.
- Hamadi, N. K., Swaminathan, S. ve Chen X. D., (2004), "Adsorption of Paraquatm Dichloride from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Used Tires", *Journal of Hazardous Materials*, B112(1-2):133-141.
- Hameed, B. H., Tan, I. A. W. ve Ahmad A. L., (2008), "Adsorption Isotherm, Kinetic Modeling and Mechanism of 2,4,6-Trichlorophenol on Coconut Husk-Based Activated Carbon", *Chemical Engineering Journal* 144(2):235-244.
- 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.
- Ip, A. W. M., Barford, J. P. ve Mc Kay G., (2008), "Production and Comparison of High Surface Area Bamboo Derived Active Carbons", *Bioresource Technology*, 99(18):8909-8916.
- Kalderis, D., Koutoulakis, D., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Otal, E., Valle, J. O. ve Pereira, C. F., (2008), "Adsorption of Polluting Substances on Activated Carbons Prepared from Rice Husk and Sugarcane Bagasse", *Chemical Engineering Journal*, 144(1):42-50.
- Kaya, F., (2003), "Hızlı Kentleşme Sürecinde Çevre Sorunları Önemli Boyutlara Ulaşan Şehirlere İlginç Bir Örnek; Ağrı", *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 13(1):193-206.
- Knežević, Z. ve Serdar, M., (2009), "Screening of Fresh Fruit and Vegetables for Pesticide Residues on Croatian Market", *Food Control*, 20(4):419-422.
- Kuo, C. Y., Wu, C. H. ve Wu, J. Y., (2008), "Adsorption of Direct Dyes from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes: Determination of Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Parameters", *Journal of Colloid and Interface Science* 327(2):308–315.
- Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S. ve Xia H., (2008), "Effects of Carbonization Temperatures on Characteristics of Porosity in Coconut Shell Chars and Activated Carbons Derived from Carbonized Coconut Shell Chars", *Industrial Crops and Products*, 28(2):190-198.
- Memon, G. Z., Bhangar, M. I. ve Akhtar, M., (2007), "The Removal Efficiency of Chestnut Shells for Selected Pesticides from Aqueous Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1):33-40.
- Memon, G. Z., Bhangar, M. I. ve Akhtar, M., Talpur, F. N. ve Memon, J. R., (2008), "Adsorption of Methyl Parathion Pesticide from Water Using Watermelon Peels As a Low Cost Adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3):616-621.

- Mısırlı, T., (2004), “Kömür Madeni Atıklarından Elde Edilen Adsorbentlerle Boyar Madde ve Pestisit Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mishra, P. C. ve Patel, R. K., (2008), “Removal of Endosulfan by Sal Wood Charcoal”, *Journal of Hazardous Materials*, 152(2):730-736.
- Montiel, E. M., Ordaz, N. R., Granados, C. R., Ramirez, C. J. ve Mayer, C. J. G., (2006), “2,4-D-Degrading Bacterial Consortium Isolation, Kinetic Characterization in Batch and Continuous Culture and Application for Bioaugmenting an Activated Sludge Microbial Community”, *Process Biochemistry*, 41(7):1521-1528.
- Moret, A. ve Rubio, J., (2003), “Sulphate and Molybdate İons Uptake by Chitin-Based Shrimp Shells”, *Minerals Engineering*, 16(8):715-722.
- Newcombe, G. ve Dixon, D., (2006), *Interface Science in Drinking Water Treatment*, Elsevier, Marrickville, NSW Australia.
- Ngowi, A. V. F., Mbise, T. J., Ijani, A. S. M., London, L. ve Ajayi O. C., (2007), “Smallholder Vegetable Farmers in Northern Tanzania: Pesticides Use Practices, Perceptions, Cost and Health Effects”, *Crop Protection*, 26 (11):1617–1624.
- Omer, A. M., (2008), “Energy, Environment and Sustainable Development”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9):2265-2300.
- Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M. ve Ovelleiro, J. L., (2008), “Pesticides Removal in the Process of Drinking Water Production”, *Chemosphere*, 71(1):97-106.
- Özgen, Ö., (2004), “Asetaminofen Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- Özmen, Y., Aygören, E., Dursun H. Y., Karaca, S., Kışmir, A. ve Türkmen, Z., (2006), *İSO Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Tarım İlaçları Çalışma Grubu Raporu*, Ankara.
- Öztürk N., Bektaş, T. E., Özdemir M. ve Kıpçak, İ., (2000), “Boyarmadde gideriminde sepiolit ve diğer adsorbanların etkinliğinin araştırılması”, IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 4-7 Eylül 2000, İstanbul.
- Radhika, M. ve Palanivelu K., (2006), “Adsorptive Removal of Chlorophenols from Aqueous Solution by Low Cost Adsorbent-Kinetics and Isotherm Analysis”, *Journal of Hazardous Materials B138(1):116-124*.
- Rao, M. M., Reddy, D. H. K. K., Venkateswarlu, P. ve Sessaiah, K., (2009), “Removal of Mercury from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Agricultural by-Product/Waste”, *Journal of Environmental Management*, 90(1):634-643.
- Sheng, G., Yang, Y., Huang, M. ve Yang, K., (2005), “Influence of pH on Pesticide Sorption by Soil Containing Wheat Residue-Derived Char”, *Environmental Pollution*, 134(3):457-463.
- Soliman, K. M., (2001), “Changes in Concentration of Pesticides Residues in Potatoes During Washing and Home Preparation”, *Food and Chemical Toxicology*, 39(8):887-891.
- Thinakaran, N., Panneerselvam, P., Baskaralingam, P., Elango, D. ve Sivanesan, S., (2008), “Equilibrium and Kinetic Studies on the Removal of Acid Red 114 from Aqueous

Solutions Using Activated Carbons Prepared from Seed Shells”, *Journal of Hazardous Materials*, 158(1):142–150.

Viciana, M. M. S., Fez, J. T., Amate, M. D. U., Pradas, E. G., Pérez, M. F. ve Céspedes, F. F., (2006), “Removal of Chloridazon by Natural and Ammonium Kerolite Samples”, *Applied Surface Science*, 252(17):6053-6057.

Yaran, B., Halvet, R. ve Post, R., (1996), *Soil Pollution: Processes and Dynamics*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Germany.

Yener, J. ve Aksu, Z., (1999), “Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu”, *Tr. Journal of Engineering and Environmental Science*, 23:93-104.

Yılmaz, N., (2007), “Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://biibf.comu.edu.tr/daltunbasmakale.pdf>

[2] <http://www.kimyaevi.org/>

[3] <http://www.wikipedia.org/>

[4] <http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/kimya/oik603.pdf>

[5] <http://www.dogainsanisbirligidernegi.org.tr/makaleler/pestisitler.doc>

[6] http://www.uq.edu.au/_School_Science_Lessons/16.13.7.7chd.GIF

[7] <http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/24d.htm>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 01/04/1984

Doğum yeri : Mardin

Lise : 1998-2001 Nevzat Ayaz Anadolu Lisesi

Lisans : 2002-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 2007-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Ana Bilim Dalı