

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SENTETİK KAYNAKLI AKTİF KARBON İLE PESTİSİT  
GİDERİMİ**

**Kimya Mühendisi Çisel ÇEŞMELİ**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

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

**İSTANBUL, 2011**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
vii	
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ x	
ÖZET xi	
ABSTRACT.....	xii
GİRİŞ 1	
ADSORPSİYON.....	4
1.1 Adsorpsiyon Mekanizması.....	5
1.2 Adsorban Çeşitleri .....	6
1.3 Adsorpsiyon Çeşitleri.....	6
1.3.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	7
1.3.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	8
1.3.3 İyonik adsorpsiyon.....	9
1.4 Adsorpsiyon Kapasitesini Etkileyen Etmenler.....	9
1.4.1 Adsorbannın sıcaklığı.....	10
1.4.2 pH 10	
1.4.3 Çalkalama süresi .....	10
1.4.4 Nem.....	10
1.4.5 Tanecik boyutu .....	10
1.4.6 Sıcaklık.....	10
1.4.7 Adsorban, Adsorbat ve Çözücü Özellikleri.....	11
1.4.8 Polarite.....	11
1.5 Adsorpsiyon İzotermi.....	11
1.5.1 Langmuir İzotermi.....	12
1.5.2 Freundlich İzotermi.....	14
1.5.3 Temkin İzotermi.....	16
1.5.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi.....	16
1.5.5 Giles Sınıflandırması.....	17
1.6 Adsorpsiyon Kinetikleri.....	17
1.7 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	19

1.8 Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler.....	20
PESTİSİTLER.....	22
1.9 Pestisitlerin Tarihçesi.....	22
1.10 Pestisitlerin Sınıflandırılması .....	23
1.10.1 Formülasyon şekillerine göre .....	23
1.10.2 Kullanıldıkları zararlı grubuna göre.....	24
1.10.3 Kullanma şekillerine göre gruplandırma .....	25
1.10.4 Kökenlerine göre.....	25
1.11 Pestisitlerin Toksisitesi .....	25
1.12 Pestisit Taşınması.....	26
1.13 Pestisitlerin Dünyada ve Türkiye’de Kullanımı.....	27
KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	32
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
1.14 Kullanılan Maddeler.....	36
1.14.1 Pentakloronitrobenzen (PCNB).....	36
1.14.2 Adsorban Madde (Aktif Karbon).....	37
1.14.3 Kullanılan Cihazlar.....	37
1.15 Kullanılan Yöntem.....	38
1.16 Adsorpsiyon İzotermi.....	41
1.17 Giles Sınıflandırması.....	49
1.18 pH Etkisi.....	51
1.19 Adsorpsiyon Kinetiği.....	52
1.20 Termodinamik Hesaplar.....	58
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	70

## SİMGE LİSTESİ

$%A$	Adsorpsiyon miktarı
$A_0$	Başlangıç adsorban değeri
$b$	Langmuir izoterm sabiti
$B$	Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabiti
$B_1$	Adsorpsiyon ısıyla ilişkili Temkin sabiti
$c$	Partikül içi difüzyon modeline ait sabit
$C_0$	Başlangıç konsantrasyonu
$C_{ad}$	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu
$C_e$	Denge konsantrasyonu
$\Delta C$	Konsantrasyon farkı
$\dot{\epsilon}$	Polanyi potansiyeli
$\Delta H$	Entalpi değişimi
$k_1$	Pseudo I. dereceden eşitlik sabiti
$k_2$	Pseudo II. dereceden eşitlik sabiti
$K_c$	Denge sabiti
$k_i$	Partikül içi difüzyon modeli sabiti
$KT$	Temkin izotermi 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
$R_L$	Dağılıma sabiti
$\Delta S$	Entropi değişimi
$T$	Sıcaklık
$V$	Çözelti hacmi
$y$	Kalibrasyon eğrisine ait sabit
$z$	Kalibrasyon eğrisine ait sabit

## KISALTMA LİSTESİ

A.B.D	Amerika Birleşik Devletleri
BP	Bromopropylate
DDT	Dikloro difenol trikloroethan
DSAC	Durian kabuk aktif karbonlar
EPA	Çevre koruma ajansı
FC	Akıcı konsantreler
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GAK	Granül aktif karbon
HCB	Hekzaklorobenzen
ICP	İndüktif olarak çiftleşmiş plazma
PCA	Pentakloroanilin
PCP	Pentaklorofenol
PCNB	Pentakloronitrobenzen
PCTA	Pentaklorotiyoanisol
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SC	Solüsyon konsantre ilaçlar
SP	Suda çözünebilir toz ilaçlar
UNEP	Birleşmiş Milletler çevre programı
XRD	X-Işını difraksiyon spektroskopisi
WHO	Dünya sağlık örgütü
WP	Islanabilir toz ilaçlar

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Çözeltilerinde adsorban partikülü (McKay, 1996).....	7
Şekil 2.2 Fiziksel adsorpsiyon [1].....	8
Şekil 2.3 Kimyasal adsorpsiyon [1].....	8
Şekil 2.4 Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal ifadesi [1].....	13
Şekil 2.5 Freundlich izoterminin doğrusal grafiği [1].....	15
Şekil 3.6 Pestisitlerin 1995-1998 ve 2001-2006 yılları ortalamalarının karşılaştırılması (6000 kg-L/yıl'a kadar) (Atasoy vd., 2006).....	31
Şekil 5.7 Pentakloronitrobenzen (PCNB) [1].....	36
Şekil 5.8 Kızılçam SEM Görüntüleri .....	37
Şekil 5.9 Co ile Ao arasında çizilen kalibrasyon eğrisi ( $R^2 = 99,77$ ).....	39
Şekil 5.10 Konsantrasyon-zaman grafiği ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M).....	40
Şekil 5.11 Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M).....	43
Şekil 5.12 20°C'deki Freundlich izotermi ( $R^2 = 75,78$ ) ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M).....	43
Şekil 5.13 Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M).....	45
Şekil 5.14 20°C'deki Langmuir izotermi ( $R^2 = 78,19$ ) ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M).....	45
Şekil 5.15 Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M).....	47
Şekil 5.16 20°C'deki Temkin izotermi ( $R^2 = 99,04$ ).....	47
Şekil 5.17 Farklı sıcaklıklardaki Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M) .....	49
Şekil 5.18 20 °C'deki Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ( $R^2 = 80,09$ ).....	49
Şekil 5.19 Farklı sıcaklıklardaki Giles izotermi.....	50
Şekil 5.20 pH-% A grafiği.....	52
Şekil 5.21 Farklı başlangıç konsantrasyonlar için I. derece pseudo grafiği .....	54
Şekil 5.22 Farklı başlangıç konsantrasyonlar için II. dereceden pseudo grafiği .....	55

Şekil 5.23 Farklı başlangıç konsantrasyonlar için partikül içi difüzyon modeli grafiği.....	57
Şekil 5.24 $\ln K_c - 1/T$ grafiği ( $R^2 = 97,89$ ).....	59

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Adsorban çeşitleri (Dabrowski, 2001).....	6
Çizelge 2.2 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması (Özer, 2004).....	8
Çizelge 2.3 RL dağılma değerleri ve izotermi (Şahan, 2007).....	14
Çizelge 3.4 Pestisitlerin önemli sınıfları (Delaplane, 1996).....	23
Çizelge 3.5 Etki ettikleri canlı gruplarına göre 1979-2007 yılları arasında etkili madde olarak pestisit kullanımı (Ton).....	27
Çizelge 3.6 2003 yılı verilerine göre dünya genelinde pestisit kullanımı (Özmen vd., 2006)	28
Çizelge 3.7 Türkiye’de yıllara göre pestisit tüketimi (kg veya l) (Öztürkmen, Ö., 2005)	29
Çizelge 3.8 Ege ve Akdeniz bölgeleri ile Doğu anadolu ve Güney doğu anadolu bölgelerinin Türkiye pestisit tüketimindeki preparat olarak payları (Turabi, 2004).....	30
Çizelge 3.9 1999-2002’de Türkiye’de en yoğun kullanılmış beş fungusit ve bu fungusitlerin yıllara göre fungusit tüketimindeki payları (Delen vd., 1995).....	30
Çizelge 5.10 Denge konsantrasyonu (Ce) zaman değerleri (Co = 5x10-4 M).....	39
Çizelge 5.11 Farklı sıcaklıklarda adsorplama kapasitesi değerleri (Co = 5x10-4 M).....	40
Çizelge 5.12 Farklı sıcaklıklardaki log Ce değerleri (Co = 5x10-4 M).....	41
Çizelge 5.13 Farklı sıcaklıklardaki log qe değerleri (Co = 5x10-4 M).....	42
Çizelge 5.14 Farklı sıcaklıklardaki Ce /qe değerleri (Co = 5x10-4 M).....	44
Çizelge 5.15 Farklı sıcaklıklardaki ln Ce değerleri (Co = 5x10-4 M).....	46
Çizelge 5.16 Farklı sıcaklıklardaki $\frac{q}{q_0}$ değerleri (Co = 5x10-4 M).....	47
Çizelge 5.17 Farklı sıcaklıklardaki ln qe değerleri (Co = 5x10-4 M).....	48
Çizelge 5.18 Farklı sıcaklıklardaki Giles sınıflandırması verileri.....	50
Çizelge 5.19 20 °C’deki pH-konsantrasyon değerleri (C0 = 5x10-4 M).....	51
Çizelge 5.20 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki q değerleri (20 °C).....	52

Çizelge 5.21 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $\ln (q_e - q_t)$ değerleri (20 °C).....	53
Çizelge 5.22 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $t/q_t$ değerleri (20°C).....	54
Çizelge 5.23 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki $t_{1/2} - q_t$ değerleri (20 °C).....	56
Çizelge 5.24 Adsorpsiyon kinetiğine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları.....	57
Çizelge 5.25 Farklı sıcaklıklar için $\ln K$ değerleri.....	58

## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans öğrenimim süresince kendilerine danışma ve deneyimlerinden yararlanma olanağı veren tez konumun seçimine, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasına değerli bilgi ve önerileriyle büyük katkıda bulunmuş olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım ve literatür taramalarımında yardım ve desteklerinden dolayı değerli arkadaşım Ömer DELER'e teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca sürekli yanımda olan ve beni maddi ve manevi olarak destekleyen sevgili anne ve babama yürekten teşekkür ederim.

İstanbul, 2011

## ÖZET

Pestisitler, her türlü zararlı böcek, haşerenin yok edilmesine yönelik kullanılan tarım ilaçlarıdır. Bununla birlikte pestisitlerin dezavantajı, hem tarımsal ürünlerin yapısında hem de topraklarda kalan artığının kalmasıdır. Toprağın pestisitlerle kirlenmesi, kullanılan kimyasal maddeler kalıcı olduğu zaman önemli etkiler doğurmaktadır.

Aktif karbon kirlilik gideriminde kullanılan bir maddedir. Aktif karbon kullanımı arıtma maliyetini arttırmaktadır. Bunun sebebi aktif karbonun rejenerasyonunda gerekli olan kimyasal maddeden kaynaklanmaktadır (Robinson ve ark., 2002). Bundan ötürü düşük maliyetli adsorban arayışları vardır. Bu amaçla çok değişik adsorbanlar kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar arasında doğal kaynaklı adsorbanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Örnek mısır sapı, kil, çitin gösterilebilir.

Bu çalışmada, PCNB pestisit türünün sulu çözeltiden uzaklaştırılması için karbonize edilmiş kızılçam kabuklarından faydalanılmıştır. PCNB 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. derece kintetik modelleri ile partikül içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Reaksiyon kinetiğinin pseudo II. dereceden kinetik modelinin takip ettiği görülmüştür. Termodinamik hesaplar sonucunda  $\Delta H$  değeri -22598,15 cal/mol olarak bulunmuştur.  $\Delta G$  değeri pozitif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, İzoterm, Pestisit, PCNB.

## ABSTRACT

Pesticides are agricultural medicines used to remove all kinds of harmful insects. However the disadvantage of pesticides is the residue on the products as well as on the land. The contamination of soil with pesticide shows important effects when chemicals being is permanent.

Active carbon can be used for removal of pollutants. The use of activated carbon increases the cost of purification. The reason for this is due to the chemical substance that is required in the regeneration of activated carbon (Robinson et al, 2002). Hence is searching for low-cost adsorbents. For this purpose, various adsorbents are used. Among them, adsorbents of natural origin are widely used. Corn stalks, clay, chitin can be shown as examples.

In this study, carbonized red pine were used for removal of Pentachloronitrobenzene (PCNB) pesticide from aqueous solution. Initial concentration, pH and temperature were investigated for the effects of PCNB adsorption. Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherms were used to analyze the equilibrium data at different temperatures. Temkin isotherm fitted well to the equilibrium data in the studied concentration range of PCNB at all temperatures studied. Pseudo first order, pseudo second order kinetic models and the adsorption the interparticle diffusion model were applied to experimental data. The reaction kinetics was found to suite the pseudo second order kinetic model.  $\Delta H$  value is found -22598,15 cal/mol after thermodynamic calculation.  $\Delta G$  value is found positive and it is showed that adsorption is not performed automatically.

**Keywords:** Adsorption, Isotherm, Pesticide, PCNB.

## GİRİŞ

Günümüzün en büyük sorunlarından biri sanayi atıkları ve diğer atıklardan meydana gelen çevre kirlenmesidir. Çevresel kirlenme sanayi devrimi ile birlikte hızlanmıştır. Bununla birlikte dünyada görülen nüfus artışı çevre kirliliğinin artmasına olumsuz yönde katkı sağlamıştır. Sanayileşmenin olması ve nüfus artışının dünyanın her yerinde görülmesiyle çevre kirliliği küresel bir sorun haline gelmiştir. Bu sebeple her ülkenin bu problemi sahiplenmesi ve çözüm yolları için gerekli çalışmalara bir an önce başlaması gerekmektedir.

Günümüzde karşılaşılan ciddi sorunlardan biri de endüstriyel atıklardan ağır metallerin toprak, hava ve su için önemli kirleticiler olmasıdır. Kirlenen bu sahalar, içerisinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Ayrıca bu insanoğlundan istenmeyen etkilere maruz kalmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmek istenmektedir. Fakat kirlenmiş çevreyi temizlemek, oldukça pahalı ve karmaşık tesisler gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür.

Dünya nüfusunun hızla artması sadece çevre kirliliğine sebep olmakla kalmayıp ayrıca bu artışa bağlı olarak gıda maddesi ihtiyacını da gün geçtikçe arttırmaktadır. Bu ihtiyacın karşılanabilmesi için birim alandan daha fazla verim alınması ve ürünlerin korunması gerekmektedir. Tarım ürünlerinin istenilen miktar ve kalitede üretilebilmesi, bu ürünlerin hastalık ve zararlılardan korunmasıyla mümkündür. Bu sebeple tüm dünyada özellikle gelişmiş ülkelerde pestisit olarak adlandırılan tarım ilaçları yaygın olarak kullanılmaktadır. Nedeni ise çabuk ve kesin sonuç vermesi, kolay uygulanmasıdır.

Pestisitler her türlü zararlı böcek, haşerenin yok edilmesi, uzaklaştırılması veya azaltılmasına yönelik kullanılan tarım ilaçlarına verilen addır. Besin maddelerinin sadece üretiminde değil ayrıca depolanması sırasında da, besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, haşereleri, mikroorganizmaları, yabancı otları yok etmek için kullanılır. Ayrıca bitki büyümesini ayarlayıcı, yaprak dökülmesini sağlayıcı (defoliant) ve rutubet alıcı (desikan) olarak kullanılan kimyasal madde veya maddeler karışımına verilen genel isimdir (Dığrak ve Özçelik, 1998).

Tarımsal aktivitelerde istenmeyen canlıların giderilmesi için kullanılan pestisit, hem tarımsal ürünlerin yapısında hem de topraklarda kalmaktadır. Toprağın pestisitlerle kirlenmesi, kullanılan kimyasal maddeler kalıcı olduğu zaman önemli sakıncalar doğurmaktadır. Eğer toprakta ilaçlama için kullanılan pestisit bakteri, fungus, güneş ışığı veya kimyasal yollarla ayrıştırılmaz ise, zamanla toprakta birikir. Bunun sonucunda bitkiler, yapısında az miktarda da olsa pestisit ihtiva eder. Tarım ilaçları doğrudan toprak yüzeyine, içine, bitki üzerine veya tohum ilaçlaması şeklinde uygulanmaktadır. Bitki yüzeyine uygulanan pestisitlerin büyük bir kısmı toprağa uygulanmaktadır. Toprağa düşen ilaçlar toprak tipi, çözünübilirlik ve iklim faktörlerine bağlı olarak toprak içinde zamanla taşınım yoluyla hareket edebilirler (Öztürk, 1997). Pestisitlerin toprak organik maddesi ve kil mineralleri tarafından tutulması ya da salınması, pestisitlerin çevredeki durumunu etkileyen önemli faktörlerdir (Yılmaz, 2008).

Pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu zararlı organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri vardır. Pestisit kalıntıları yoluyla insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri olabilmektedir. Bunun için de gıda maddelerinde üzerinde pestisit kalıntısı bulunup bulunmadığının araştırılması gerekir. Kabul görülen kalıntı limitlerinin milyonda kısım (ppm), milyarda kısım (ppb) gibi oldukça düşük düzeylerde olması, kalıntı analizlerini zorlaştırmakta ve analiz giderlerini arttırmaktadır.

Zararlı atıkların yönetimi konusunda birçok çalışma yapılmakta ve bunların çoğu bu atıkların kaynağında arıtılmalarıyla ilgili olmaktadır. Bir atığın zararlı atık olarak kabul edilebilmesi için dört adet kriterden birisini göstermesi gerekmektedir (UNEP, 1982; EPA, 2003). Bu dört adet kriter; tutuşabilirlik, koroziflik, reaktiflik, ve zehirliliktir.

Tarımsal üretimde sorun olan hastalık, zararlı ve yabancı otların olumsuz etkilerinden ekonomik olarak korunabilmek için kullanılan pestisit türü tarım ilaçları tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de halen vazgeçilmez unsurlardandır. Dünyada 3 milyon tona, ülkemizde ise 30 bin tona ulaşan pestisit tüketimi bunun en önemli göstergesidir. Ancak gittikçe artan orandaki pestisit tüketimi pek çok sorunu da beraberinde getirmektedir. Bitki koruma problemleriyle savaşmada pestisitler her ne kadar hızlı ve yüksek oranda etkili olmaları nedeniyle yaygın ve yoğun bir şekilde kullanılsa da, zararlı organizmalarda görülen dayanıklılık, insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkiler pestisit uygulamalarında bir sınırlamaya gidilmesinin gerektiğini göstermektedir. Bu

nedenle gelişmiş ülkelerde, pestisit tüketimi kontrollü ve bilinçli bir şekilde gerçekleştirilmektedir. İnsan ve çevre için risk içeren pestisitlerin kullanımı ciddi şekilde kısıtlanmaktadır.

Ülkemiz sanayi üretiminin yanında ciddi oranda tarımsal üretime sahiptir. Toplumun büyük çoğunluğu gelirini tarım sektöründen karşılamakta, ayrıca tarım ürünleri ihraç edilerek önemli döviz geliri elde etmektedir. Avrupa Birliğine uyum çerçevesinde ihraç ürünlerimiz dahil olmak üzere tarımsal üretimimizde bilinçli ve denetimli pestisit kullanımı önemlidir. Özellikle ürünlerde görülen kalıntı sorununun önlenmesi için son derece önemlidir.

Tarım topraklarının ve yer altı su kaynaklarının, kullanılan tarım ilaçları tarafından kirletilmesi önemli bir çevre sorununa neden olmaktadır. Su kaynaklarının pestisit kalıntılarında arındırılmasında aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sıklıkla tercih edilmektedir. Aktif karbon yüksek maliyetli bir adsorbandır. Bu sebeple alternatif kaynaklardan aktif karbon üretimi genellikle tercih edilmektedir. Bunlardan bazıları tarımsal ürünlerden üretilen kabuk, çekirdek gibi kısımlar, tarımsal atıklardır. Aktif karbon olarak kullanılan tarımsal atıkların su kaynaklarının arıtılması işleminde iyi verimler alınmıştır. Bu nedenle tarımsal atıkların kullanılması ile pestisitlerin arındırılması işlemi ile ilgili yapılan çalışmalar artmıştır.

Bu çalışmanın amacı karbonize edilmiş kızılçam kabuğundan elde edilen adsorban madde yardımıyla PCNB pestisit türünün giderimini yapmaktır. Sonuçta aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi belirlenerek bunun hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiş, ayrıca sistemi etkileyen sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi parametreler araştırılmıştır.

## ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, iki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeyde belirli bileşenlerin tutunduğu ve böylece madde yoğunlaşmasının gerçekleştiği proses olarak tanımlanır. Bir fazda bulunan moleküllerin diğer fazın yüzeyinde birikmesi ve derişiminin artması işlemidir. Bu iki faz; sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir. Adsorplayıcı faz, adsorban, adsorplanan faz ise adsorbat olarak adlandırılmaktadır (Noll vd., 1992).

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemi, sıvı ve gaz ortamlardaki kirleticilerin giderilmeleri açısından büyük bir öneme sahiptir. Adsorpsiyon yüksek oranda saflaştırma sağlar. Bu sebeple adsorpsiyon prosesi arıtım işleminin son basamağında sıklıkla kullanılır. Sıvı faz adsorpsiyonu, bir çözeltide bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak adsorpsiyonu işlemidir. Askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Wong vd., 2003). Adsorpsiyon yalnızca kirleticilerin faz değişimini gerektirmekte, parçalanma ve şekil değiştirmesini gerektirmemektedir. Adsorpsiyon atık su arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atık suların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Eski yöntemle çalışılan atık su arıtma tesislerinde ortaya çıkan fazla çamur, adsorpsiyon yönteminin kullanımıyla ortadan kalkmaktadır (Ho ve McKay, 1999; Dakiky vd., 2002). Büyük hacimli atık sularda bulunan az orandaki kirleticilerin giderilmesi işlemlerinde etkili ve düşük maliyetli bir yöntem olduğundan tercih edilmektedir (Aksu ve Akpınar, 2001).

Kirlenmiş olan havanın ya da suyun iyileştirilmesinde havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu sıklıkla kullanılan bir işlemdir. Alternatif yöntem olarak kabul edilen biyokimyasal süreçler yardımı ile arıtımı gerçekleşmeyen ya da çok zor gerçekleşen kirletici parametrelerin arıtımında adsorpsiyon en çok tercih edilen işlemlerden biridir. Ayrıca biyolojik veya toksik parçalanmaya dayanıklı maddelerin giderilmesinde kullanılmaya başlanmıştır (Metcalf ve Eddy, 2003).

Endüstriyel tesislerin tehlikeli atıklarının arıtımı için, klasik arıtım teknolojilerinin uygulanması yanında, alternatif arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi amacıyla çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Endüstriyel tesislerden alıcı ortamlara boşaltılan

kirleticilerin büyük bölümünü toksik organik bileşikler oluşturmaktadır. Fakat bu organik bileşikler arıtma tesislerinin performansını olumsuz etkilemektedir. Ayrıca tesislerin alıcı ortamlarına büyük ölçüde zarar vermektedir. Biyolojik atık su arıtım tesisleri birer adsorpsiyon sistemi olarak kabul edilebilir. Bu sistemlerin veriminde bazı sorunlar vardır. (Liu vd., 2003). Ayrıca biyolojik arıtmadaki sınırlı renk giderimi temel olarak yumaklaştırma ve aktif çamurdaki askıda katı maddelere adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir (Ölmez vd., 2003).

Aktif karbon kullanımı arıtma maliyetini arttırmaktadır. Bunun sebebi aktif karbonun rejenerasyonunda gerekli olan kimyasal maddeden kaynaklanmaktadır (Robinson ve ark., 2002). Bundan ötürü düşük maliyetli adsorban arayışları başlamıştır. Bu amaçla çok değişik adsorbanlar kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar arasında doğal kaynaklı adsorbanlar da kullanılmaktadır. Örnek olarak mısır sapı, kil, çitin sayılabilir.

### **1.1 Adsorpsiyon Mekanizması**

Adsorpsiyon işlemi ilk kez 1785 yılında Lowitz tarafından gözlemlenmiştir. Bu işlem bundan sonra şeker arıtımında renk giderim prosesi olarak kullanılmıştır. 19.yüzyılda Amerika'da su arıtım tesisleri aktif olmayan odun kömürü filtrelerinde su safsızlaştırmada kullanmışlardır. İlk granül aktif karbon su arıtımında kullanılmış (GAK), 1929 yılında (Almanya) Hamm'da ve ardından 1930 yılında (Michigan) Bay-City'de inşa edilmiştir (Hawari ve Mulligan, 2006).

Adsorpsiyon işlemi katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş olan gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katının yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü dışa çeken kuvvet içe çeken kuvvetten küçük olmalıdır. Böylece molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözülmüş bulunan veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetler sayesinde katı yüzeyine doğru çekilmektedir. Böylece katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır (Özer, 2004).

Çözülmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu üç adımda

gerçekleşmektedir. Bunlar adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması, aktif karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu, adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonudur.

## 1.2 Adsorban Çeşitleri

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya yönelik çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve Mc Kay, 1999). Bu giderim proseslerinden adsorpsiyon dışında kullanılan sistemler enerji yoğunluklu teknolojilerdir (Şahan, 2007).

Su arıtımında adsorpsiyon için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silika jel, makroporöz reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir. Su kirlenmesinde adsorpsiyon, çoğunlukla, aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilir. Endüstrilerde şu anda kullanılan ticari adsorban çeşitlerinin bir çoğu Çizelge.2.1’de belirtilmiştir.

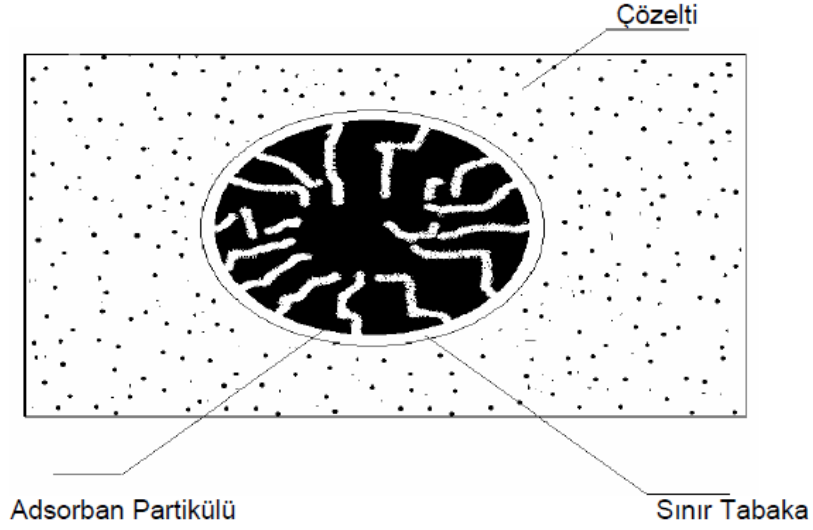
Çizelge 2.1 Adsorban çeşitleri (Dabrowski, 2001)

Karbon adsorbanlar	Metal hidroksitler
Mineral adsorbanlar	Zeolit
Aktif karbon	Kil mineralleri
Aktif karbon fiber	İnorganik nano materyaller
Mezokarbon mikro taneler	Sentetik polimerler
Karbonlu nano materyaller	Kompozit adsorbanlar (kompleks mineralkarbon, Zn, Ca içerikli)
Silika jel	Karışık sorbentler
Aktif alüminyum oksit	Metal oksitler

## 1.3 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin katıya duyduğu ilgiye ya da başka deyişle çözücünden kaçma özelliğine bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler (çözünürlük gibi), adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı katı sistemde çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki

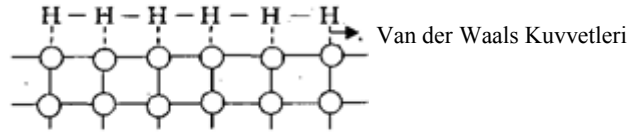
orantı verim açısından önemlidir. Bir adsorban partikülünün çözelti içindeki durumu Şekil 2.1’de gösterilmiştir (McKay, 1996).



Şekil 2.1 Çözelti içerisinde adsorban partikülü (McKay, 1996).

### 1.3.1 Fiziksel adsorpsiyon

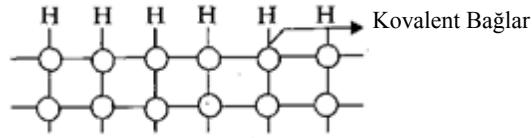
Fiziksel adsorpsiyon prosesinde adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorplanmış molekülleri adsorbent yüzeyine bağlı tutan Van der Waals kuvvetidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir (Şekil 2.2). Adsorbent ve çözünen arasındaki çekim kuvvetleri moleküler olduğu zaman, çözücü ve çözünen arasındaki çekim kuvvetinden daha fazla olacağından, çözünen adsorban yüzeyine adsorplanacaktır. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ve katı moleküller arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. (Göde, 2002). Adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır ve adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 MJ/mol). Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyon derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı ve adsorbanın geri kazanımı kolaydır.



Şekil 2.2 Fiziksel adsorpsiyon [1]

### 1.3.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon işleminde adsorplayan ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma oluşmaktadır (Şekil 2.3). Fakat bu bağ genel anlamda bilinen kimyasal bileşenlerden oluşmayabilir ve kimyasal bağın uzunluğu değişebilir. Kimyasal adsorpsiyon prosesinde adsorbanlar, adsorban yüzeyine kovalent bağla tutunurlar (Göde, 2002). Bu sebeple yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon işleminde reaksiyon tek yönlüdür yani tersinmez yapıdadır. Kimyasal adsorpsiyon işleminde yapışma kuvveti fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür. Adsorplanan maddenin desorpsiyonunda bir değişim geçirdiği düşünülmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir ve aktivasyon enerjisi büyüktür (10-50 MJ/mol).



Şekil 2.3 Kimyasal adsorpsiyon [1]

Çizelge 2.2 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması (Özer, 2004).

<b>Parametreler</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>	<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>
Adsorban	Bazı katılar	Bütün katılar
Adsorbat	Kimyasal olarak reaktif bazı gazlar	Kritik sıcaklığın altındaki bütün gazlar
Yüzey örtme	Tek tabakalı	Çok tabakalı
Sıcaklık aralığı	Yüksek sıcaklıklar	Düşük sıcaklıklar
Adsorpsiyon ısısı	Yüksek	Düşük
Aktivasyon enerjisi	Non-aktif; Düşük aktifleşmiş; Yüksek	Düşük
Tersinirlik	Sıcaklıkla tersinmez	Yüksek oranda tersinir
Önemi	Aktif merkez alan tayini, Yüzey reaksiyon kinetiklerin tanımlanması	Gözenek boyutu ve yüzey alanı tayini

### 1.3.3 İyonik adsorpsiyon

Bir başka adsorpsiyon türü de iyonik adsorpsiyondur. Yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözültideki iyonik karakterde adsorplananların çekilmesi sonucu oluşur. Bu adsorpsiyonu seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması sonucunda gerçekleşir. Adsorpsiyon, adsorbent ve adsorplananların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur (Kutsal, 1995). Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terketmesi işlemine ise iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Noll vd., 1992; Weber, 1972).

### 1.4 Adsorpsiyon Kapasitesini Etkileyen Etmenler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde verilmiştir.

#### **1.4.1 Adsorbanın sıcaklığı**

Genellikle adsorbanın sıcaklığıyla birlikte yüzey alanı arttığı için adsorpsiyon artmaktadır. Ancak 300° C ve üzeri sıcaklıklarda genellikle adsorbanın yapısında meydana gelen bozunmalar sonucu adsorpsiyon sıcaklıkla artmaz ve hatta azalabilir.

#### **1.4.2 pH**

Ortamin pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir. Adsorbat negatif yüklü olduğu için adsorban pozitif yüklü olmalıdır. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

#### **1.4.3 Çalkalama süresi**

Adsorpsiyon işlemi sırasında çalkalama süresi arttıkça adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma süresi artar. Bundan dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşır. Çalkalama hızı arttıkça adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığı da artmaktadır. Bu sebeple adsorpsiyon hızı artar.

#### **1.4.4 Nem**

Nem, adsorban yüzeyinde tutunmuş olan su molekülleridir. Yüzey alanını azalttıkları için adsorpsiyonuda azaltırlar. Adsorban yüzeyine farklı türler bağlayarak adsorban yüzeyinin yapısı değiştirilebilir. Bu işlem sonucu adsorbsiyon arttırılabilir veya azaltılabilir.

#### **1.4.5 Tanecik boyutu**

Bir karbon partikülünün büyüklüğü adsorpsiyonun meydana geldiği hızı etkiler. Yani adsorpsiyon hızı partikül boyutu azaldıkça artar. Bundan dolayı toz aktif karbonun adsorpsiyon hızı taneli aktif karbonunkinden daha büyüktür. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç yüz m<sup>2</sup>'den 1500 m<sup>2</sup>/g'a kadar değişebilmektedir (Özer, 1995, Yılmaz, 2007).

#### **1.4.6 Sıcaklık**

Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir, bundan dolayı azalan sıcaklık ile

adsorpsiyon kapasitesi artar. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan ısı miktarı kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde. Fiziksel adsorpsiyonda ise ısı miktarı yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde açığa çıkar.

#### **1.4.7 Adsorban, Adsorbat ve Çözücü Özellikleri**

Özgül yüzey alanı toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmıdır. Adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyonun büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Ayrıca gözenekli bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilmektedir. Suyu sevmeyen (hidrofobik) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. İnorganik bileşikler suda çözünebilen yani hidrofilik yapıdadır ve bundan dolayı az adsorplanır. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar büyük olursa adsorbat-çözücü arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlendiğinden adsorpsiyon derecesi düşer.

#### **1.4.8 Polarite**

Adsorpsiyon işleminde polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbanı tercih edeceğidir. Polar maddeler polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanmaktadır.

### **1.5 Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon işleminde kurulan denge, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütesine adsorbe olmuş kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Adsorban tarafından sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki ilişki olarak ifade edilir. Adsorpsiyon işlemi adsorban yüzeyinde birikmiş olan madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı, adsorbatın derişimine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak adlandırılır. Denge durumunda çözültide adsorplanmamış halde kalan çözünenin derişimine karşı birim adsorban kütesinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Böylece adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir (Lin ve Liu, 2000).

Adsorpsiyon işlemi dengeye geldikten sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik yaşanmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulması ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında büyük önem taşımaktadır. Bir izoterm bir modele uyarken, şartlar değiştiği zaman ise bu modele uymamaktadır. Bu sebeple uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izotermidir. Bunun yanında Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi de çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamakla birlikte Langmuir izotermi her bir tabakaya uygulanmış şeklindedir (Sawyer ve Mc Carty, 1978).

### 1.5.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ile beraber doğrusal olarak artar. Doyma noktasının maksimumuna ulaştığı zaman yüzey tek tabaka ile kaplanmaktadır. Böylece yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur. Adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu anda adsorpsiyon maksimum adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2)$$

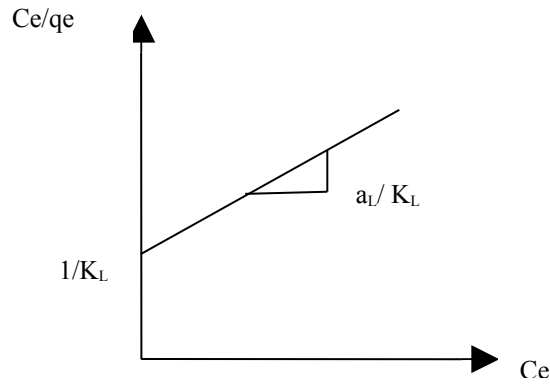
$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

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

$K_L$ : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

$a_L$  : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

$Q_{\max}$  : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)



Şekil 2.4 Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal ifadesi [1]

Eşitlikte  $C_e/q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine göre değişiminin grafiğinin çizilmesi sonucu elde edilen doğrunun eğimi  $a_L/K_L$  değerinden, kesim noktası ise  $1/K_L$  değerinden hesaplanır. Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi değeri ise  $Q_{\max}(K_L/a_L)$  'den hesaplanır. Ayrıca  $Q_{\max}(K_L/a_L)$  ifadesi tek tabanlı adsorban kapasitesini göstermektedir. Tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izotermi denge durumunu net olarak ifade edemez. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasasının geçerli olduğu durumda  $C_e$  çok küçüktür. O zaman ifade şu şekilde olur.

$$q_e = K_L \times C_e \quad (2.3)$$

Boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için kullanılır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003; Ho ve Wang, 2004; Bayat, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.4)$$

b ( $a_L$ ) : Langmuir sabiti (L/mg)

$C_0$  : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 2.3  $R_L$  dağılıma değerleri ve izotermi (Şahan, 2007)

$R_L$ Değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Langmuir izoterminde; adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşimin varlığı görülmemektedir. Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981). Materyalin bütün yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur. Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olmakta ve her adsorbe edilen aynı yapıya sahip kabul edilmektedir (Şahan, 2007).

### 1.5.2 Freundlich İzotermi

Freundlich eşitliği heterojen sistemleri ifade etmek için kullanılan deneysel bir eşitliktir. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir (Moon, 1983; Al-Duri, 1988; McKay, 1980). Freundlich izoterminde, Langmuir izoterminden yola çıkılarak bazı varsayımlar ve gelişimler yapılmıştır. Bu izoterm eşitliğinde Langmuir eşitliğinden farklı olarak, düşük konsantrasyonlarda Henry kanunu uygulanmaz. Böylece, dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez. Bu model, Langmuir modelinde bulunan  $a_L$ 'nin  $q_e$ 'nin bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir. Freundlich izoterm eşitliği (2.5)'teki gibidir.

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

(2.5)

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

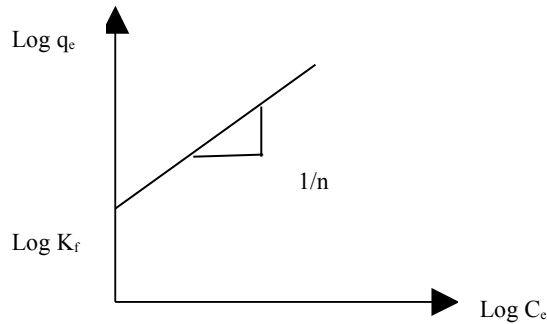
$q_e$  : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_f$  : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde eşitlik 2.5'ün her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirilir (Eşitlik 2.6).

$$\log q_e = K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.6)$$



Şekil 2.5 Freundlich izoterminin doğrusal grafiği [1]

Log  $q_e$ 'nin log  $C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle  $K_f$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log  $K_f$ 'yi ve eğimi  $1/n$ 'i verir.  $n > 1$  değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou ve Li, 2002). Eğer  $n = 1$  ise adsorpsiyon doğrusaldır. Bu adsorpsiyon bölgelerinin homojen enerjide olduğunu (Langmuir modelinde olduğu gibi) ve adsorplanan türler arasında bir etkileşimin olmadığını belirtir. Eğer  $1/n < 1$  ise, adsorpsiyon uygundur, adsorpsiyon kapasitesi artar ve yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşur. Eğer  $1/n \gg 1$  ise, adsorpsiyon bağları zayıflar, uygun olmayan adsorpsiyon meydana gelir ve sonuç olarak adsorpsiyon

kapasitesi azalır (Özcan vd., 2004b; Hameed vd., 2007).

### 1.5.3 Temkin İzotermi

Temkin ve Pyzhev (1940), adsorpsiyon ısısı ve adsorban ile adsorbat etkileşiminin adsorpsiyon izotermi üzerindeki etkisi üzerine çalışmışlardır. Temkin izoterm eşitliği (2.7)'de gösterilmiştir. Eşitlik doğrusal hale getirilirse (2.8)'deki ifadeye dönüşür (Amin, 2008).

$$q_e = \left( \frac{RT}{b} \right) \ln(K_T C_e) \quad (2.7)$$

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (2.8)$$

$B_1$ ; adsorpsiyon ısısıyla ilişkili sabit

T; sıcaklık (K)

R; gaz sabiti ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$K_T$ ; denge sabiti (L/mg)

### 1.5.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich modeli adsorpsiyonun adsorban yüzeyindeki sabit bir hacimde ya da adsorpsiyon alanında gerçekleşir (Akhtar vd., 2007). Bu model Langmuir modelinden daha geneldir. Homojen bir yüzey veya sabit bir potansiyel olduğunu kabul etmez (Memon vd., 2007).

D-R izotermi için eşitlik (2.9)'te ifade edilmiştir.

$$\ln q_e = \ln Q_s - B\varepsilon^2 \quad (2.9)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + (1/C_e)) \quad (2.10)$$

(2.10)'daki eşitlikte T sıcaklığı (K), R gaz sabitini ( $8,314 \text{ jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $C_e$  ise denge konsantrasyonunu ifade etmektedir (Amin, 2008).

$q_e$  (mg/g) : birim miktar tarafından adsorbe edilen madde miktarı

$Q_s$  (mg/g) : teorik tek tabaka doyma kapasitesi

$\mathcal{E}$  : polanyi potansiyeli

B : sabit

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

### 1.5.5 Giles Sınıflandırması

Giles sınıflandırması, adsorpsiyon mekanizması ile adsorpsiyon izoterminin şekli arasındaki ilişkiyi açıklar. Adsorpsiyon izoterm eğrileri S, L, H, ve C tipleri olmak üzere 4 bölüme ayrılmıştır (Özgen, 2004).

S tipi adsorpsiyonda adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri, adsorbat ile adsorban arasındaki çekim kuvvetine neredeyse eşittir. S tipinde izotermin başlangıç eğimi konsantrasyonla artar. Bunun nedeni adsorpsiyonda adsorbat molekülünün tutulduğu yüzey alanlarının artmasıdır.

L ve H tipi adsorpsiyonda adsorbat moleküllerinin arasında çok zayıf bir çekme kuvveti vardır. Bunun aksine adsorbat ve adsorban molekülleri arasında ise güçlü bir çekme kuvveti vardır.

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 sınıflandırması dikkate alınarak 230 izoterm eğrisi incelenmiştir. Bu araştırma sonucunda adsorpsiyon izoterm eğrilerinin çoğunluğunun L tipine uygun olduğu görülmüştür. İncelenen izotermelerin % 64'ü L tipi, % 16'sı S tipi, % 12'si H tipi, % 8'i ise C tipi olarak bulunmuştur (Yaran vd., 1996).

### 1.6 Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon işlemi sonucunda adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi ile etkin adsorbat-

adsorban temas süresi bir başka deyişle adsorbatın alıkonma süresi bulunur. Kinetik adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltildeki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanma işlemi 4 temel aşamada gerçekleşmektedir (Chu ve Chen, 2002b ; Keskinan ve ark., 2003; Sawyer ve Mc Carty, 1978).

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kapsayan bir film/sınır tabakası sınırına doğru difüze olur (*kütle çözelti taşınımı*). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için, çoğunlukla ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler (*sınır tabakası difüzyonu*).
- Madde daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*parçacık içi difüzyon*).
- Son basamakta ise adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (*adsorpsiyon*).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş basamak olmakta ve adsorpsiyon hızını belirlemektedir. Fakat akışkan hareket ettirildiği takdirde, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek, adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici sayılırlar (Başibüyük ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002a,b; Keskinan vd., 2003).

Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında; parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman içerisinde etkili olur. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu kabul edilmektedir (Başibüyük ve Forster, 2003; Keskinan vd., 2004; Keskinan vd., 2003).

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Başibüyük ve Forster, 2003; Ho ve McKay, 1999; Keskinan vd, 2003);

Birinci derece Lagergren eşitliği (pseudo) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.11)$$

(2.11)'deki eşitlikte  $q_e$  denge durumunda birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını ifade etmektedir.  $Q_t$  (mg/g) ise herhangi bir  $t$  anında birim miktarda adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını gösterir.

İkinci dereceden pseudo eşitliği :

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left( \frac{t}{q_e} \right) \quad (2.12)$$

(2.12)'deki eşitlikte  $k_2$  eşitliğe ait sabittir. İkinci dereceden pseudo eşitliği için  $t/q_t$  değerlerine karşılık zaman grafiği çizilir; eğimden  $k_2$ , kesim noktasından ise  $q_e$  hesaplanır (Bulut vd, 2008).

Birinci ve ikinci dereceden pseudo eşitlikleri difüzyon mekanizmasını tam olarak açıklayamazlar. Bu sebeple partikül içi difüzyon modeli kullanılmaktadır (Hameed ve Rahman, 2008).

Kesikli sistemlerde partikül içi difüzyon proses hızını belirlerken, sürekli sistemlerde ise film difüzyonu sistem hızını belirlemektedir (Amin, 2008).

Partikül içi difüzyon modeli Morris-Weber eşitliği olarak da bilinmektedir.

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (2.13)$$

(2.13)'daki eşitlikte  $q_t$   $t$  anında adsorplanan adsorbat derişimi,  $k_i$  partikül içi difüzyon katsayısı;  $c$  ise adsorpsiyon miktarını ifade eder (Amin, 2008).

### 1.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için eşitlik (2.14)'da  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Nollet vd., 2003; Dakiky vd., 2002).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.14)$$

$\Delta G^\circ$  : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^0$  : Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan  $K_c$  hesaplanmaktadır (Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2002; Aksu, 2001).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.15)$$

$K_c$  : *Denge sabiti*

$C_a$  : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Denklem yardımıyla  $K_c$  değeri bulunur.  $K_c$  (2.16)'daki eğitliğe yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2003).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.16)$$

$$K_c = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (2.17)$$

(2.13)'de  $\ln K_c$  değerini  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğiminden  $\Delta H^0$ , kesim noktasından ise  $\Delta S^0$  değerleri hesaplanmaktadır. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta H^0$ 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^0$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir.  $\Delta S^0$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

### 1.8 Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Adsorpsiyon prosesi yüksek oranda saflaştırma sağladığı için arıtım işlemlerinin son basamağında sıklıkla tercih edilir (Noll vd., 1992). Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler, aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır (zer, 2004) :

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,

- İnektisit, bakterisit ve pestisitler gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtmanın uygulanması,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol, vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon (klor giderme) işleminin yapılması,
- Gazların gazlardan ayrılması,
- Buharların gazlardan ayrılması,
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Suyun sertliğinin giderilmesi,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve koloidal taneciklerin ayrılması,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,
- Fraksiyonlama işlemlerinin uygulanması.

## **PESTİSİTLER**

Tarım ve köyişleri bakanlığına göre pestisit, zirai mücadele araştırma ve uygulamalarında kullanılan her türlü kimyasal madde ve preparatları şeklinde tanımlanır. Tarımsal ürünlerin ve yiyeceklerin boyut, verim, depolama ve pazarlama kalitesini azaltan böcekler, halk sağlığı açısından da önemlidir. Bu böceklerin öldürülmesi açısından pestisit adını verdiğimiz kimyasallar geliştirilmiştir. Pestisit, insan ve hayvan vücudu ile bitkiler üzerinde veya çevresinde yaşayan, besin kaynaklarının üretim, depolanma ve tüketimi sırasında besin değerini düşüren ya da zarara uğratan böcek, kemirici, yabancı ot, mantar gibi canlı formlarının yıkıcı etkilerini azaltmak için kullanılan kimyasal maddelerdir. Pestisit, zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, ya da zararlarını azaltmak için kullanılan maddelerden oluşan karışımdır. Pestisit, kimyasal bir madde, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, anti mikrobik, dezenfektan olabilir (Özmen vd., 2006).

### **1.9 Pestisitlerin Tarihçesi**

Pestisitler Roma ve eski Yunan'dan beri kullanılmaktadır. 19 yüzyılın son dönemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. İkinci dünya savaşı sonrasında hastalık, zararlı ve yabancı otların kimyasal savaşımı konusunda önemli ilerlemeler olmuştur. Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür. Daha sonra botanik kökenli maddeler (nikotin gibi) kullanılmaya başlanmıştır. Bunu takiben krizantemden elde edilen pyrethrum 19 yy.dan başlanarak kullanılmıştır. İlerleyen yıllarda ise pestisit kullanımına civa ve kurşun metal bileşikleri de girdi. Böceklere karşı savaşta pestisitlerin yaygın kullanımı 1940 yıllarının ortalarında başladığı görülmüştür. 1939 yılında İsviçre'li kimyacı Paul Mueller diklorodifenil trikloroetanın (DDT) pestisit özelliklerini belirledi ve 1942 yılında bu ürün piyasaya çıkarak hızla yaygın kullanıma girmiştir. 2.nci dünya savaşında botanik kökenli pestisitlerin temin edilmesi güçleşmiş ve ABD ile diğer ülkeler organik kimyasallara yönelmişlerdir. Pestisitlerle ilgili Rachel Carson'un 1962 yılında DDT ve klorlu hidrokarbonların çevredeki dayanıklılığını, insan ve hayvanların yağ dokularında birikimini, hedef olmayan/olmaması gereken türler üzerindeki toksik etkilerini, ekolojik ve insan sağlığı ile ilgili yıkıcı etkilerini dile getirmiştir (Özmen vd., 2006).

### 1.10 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler görünüş, fiziksel yapı ve formülasyon şekillerine göre, etkiledikleri zararlı ve hastalık grubuna göre, içerdikleri aktif maddenin cins ve grubuna göre ve kullanım tekniğine göre farklı şekillerde sınıflandırılırlar.

Çizelge 3.4 Pestisitlerin önemli sınıfları (Delaplane, 1996)

<b>Pestisit Tipleri</b>	<b>Hedef Zararlı Grubu</b>
Akarisit	Kene, örümcek
Bakterisit	Bakteriler, virüsler, diğer mikroplar
Avenisit	Kuşlar
Fungisit	Funguslar
Herbisit	Yabani otlar
İnsektisit	Böcekler
Mollusisit	Salyangoz, sümüklü böcek
Nematisit	Nematodlar
Predasit	Omurgalı yırtıcı hayvanlar
Rodentisit	Kemiriciler

#### 1.10.1 Formülasyon şekillerine göre

Pestisitler, tarım sektöründe farklı şekillerde kullanılmaktadır. Bunlara örnek aşağıdaki gibidir;

- Toz ilaçlar
- Islanabilir toz ilaçlar (WP)
- Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC veya EM),
- Solüsyon konsantre ilaçlar (SC),
- Suda çözünabilir toz ilaçlar (SP)
- Yazlık ve kışlık yağlar
- Granüller (G)
- Peletler
- Tabletler
- Toz tohum ilaçları

- Sıvı tohum ilaçları
- Acrosoller
- Zehirli yemler
- Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- Akıcı konsantreler (FC)
- Kuru akışkanlar

### **1.10.2 Kullanıldıkları zararlı grubuna göre**

Kültür bitkilerine zarar veren hastalık etmenleri, zararlılar ve yabancı otlar gibi organizmaları öldüren pestisitler, kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırılmaktadırlar. Zararlı grubuna göre pestisit türleri şunlardır;

- Böcekleri öldürenler (insektisit)
- Fungusları öldürenler (Fungusit)
- Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungustatik)
- Yabancı otları öldürenler (Herbisit)
- Örümcekleri öldürenler ( Akarisit)
- Bakterileri öldürenler (Bakterisit)
- Yaprak bitlerini öldürenler (Afisit)
- Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
- Nematodları öldürenler (Nematosit)
- Salyangozları öldürenler (Mollusisit)
- Algleri öldürenler (Algisit)
- Kuşları öldüren veya kaçırınlar (Auensit)
- Kaçırıcılar (Repellent)
- Çekiciler (Atrakant)

### 1.10.3 Kullanma şekillerine göre gruplandırma

Pestisitler hedef organizmalara farklı şekillerde uygulanabilmektedir. Bunlara örnek şöyledir;

- Gaz
- Toz
- Püskürtme

### 1.10.4 Kökenlerine göre

Pestisitler kökenlerine göre üçe ayrılırlar. Bu formlar aşağıdaki gibidir;

- İnorganik maddeler
- Doğal organik maddeler
  - Bitkisel maddeler
  - Petrol yağları, vb.
- Sentetik organik maddeler
  - Klorlu hidrokarbonlar
  - Organik fosforular
  - Diğer sentetik organik maddeler (azotlu bileşikler, piretroidler) (Yücel, 2007)

### 1.11 Pestisitlerin Toksisitesi

Pestisitler genellikle sulandırılarak, özel aletler kullanılarak birlikte ya da doğrudan ürünler üzerine uygulanmaktadır. Yaygın olarak yer aletleri ile yapılan ilaçlamalar tercih edilmektedir. Bir başka yöntem ise birçok ülkede tercih edilen havadan ilaçlamadır. Katı haldeki pestisitler sıklıkla üretimin başlangıcında tohum ilacı olarak ya da hasat sonrası depolanan ürünlerde kullanılmaktadır. Granül herbisitler, insektisitler ve fungusitler doğrudan doğruya toprağa uygulanmaktadır.

Pestisitler hedef organizmalarda farklı şekillerde etkili olmaktadır. Hedef organizmadaki toksisite biyokimyasal bir süreç sonunda ortaya çıkmaktadır. Kimyasal maddeler iki tipte toksik etki oluştururlar. Tek bir dozda alındığında kısa sürede ortaya çıkan ve belirtileriyle tanımlanan etki akut toksisite olarak adlandırılır. Uzun bir süreçte

ve öldürücü doz altındaki tekrarlı alımlarda ortaya çıkan toksisite ise kronik toksisitedir.

### **1.12 Pestisit Taşınması**

Pestisit taşınması, zararlıların kontrolü için gereklidir. Örnek olarak, toprak yüzeyine uygulanan herbisitlerin toprak içinde filizlenen zararlı ot tohumlarına ulaşabilmeleri için birkaç santim toprak içine hareket etmesi gerekmektedir. Eğer pestisit çok fazla hareket ederse, bu pestisit hedef zararlıdan uzaklaşmasına neden olur. Böyle bir durumda zararlı kontrolü azalır ve hedef olmayan türlerin (örneğin insanlar) hasarına sebep olur; ayrıca yüzey ve dip sularının kontaminasyonuna neden olur. Pestisitlerin hareketlerini sağlayan koşullar; buharlaşma, akma, sızma, emilme ve fiziksel taşınmadır (Harrison, 1990).

Buharlaşmış halde iken pestisidin havada uygulanma alanından uzaklaşma ihtimali yüksektir. Buhar sürüklenmesi olarak bilinen bu olay hedef zararlının kontrolünün azalmasına neden olur. Buhar sürüklenmesi aynı zamanda hedef olmayan türlere de hasar verir.

Pestisitler suda dağılarak, aşınan toprak parçalarına bağlanarak akma ile hareket ederler. Pestisitlerin bulaşma kaynağı, pestisit içeren evsel ve endüstriyel (tekstil fabrikaları, orman ürünleri işleme tesisleri vb.) atık suların alıcı ortamlara deşarj edilmesidir. Pestisitlerin sulara karışması pestisitlerin doğadaki taşınımının bir sonucu olarak da ortaya çıkabilmektedir. Gerek toprağa gerekse bitkilere uygulanan pestisitlerin önemli bir kısmı uygulama esnasında atmosfere geçmektedir. Atmosfere partikül ve buhar halinde karışan pestisitler, atmosferdeki gaz ve toz partiküllerine tutunarak birikirler. Daha sonra yağışlarla yeraltı sularına ulaşırlar. Pestisitler toprak yüzeyinde biriktiği zaman tekrar buharlaşarak atmosfere karışabilmekte ve bu şekilde parçalanıncaya kadar atmosfer ve toprak yüzeyi arasında hareket edebilmektedir.

Sızma, suyun ve içinde çözülmüş kimyasalların toprak yüzeyine değil de toprağın içine doğru hareketidir. Bir miktar sızma pestisiti hedefine götürmek için gerekli olabilir. Diğer yandan çok fazla sızma, zararlıların kontrolünde azalma, hedef olmayan türlere zarar ve yüzey sularında kontaminasyona neden olur.

Emilme, pestisitlerin bitkiler ve hayvanların içine hareketidir. Pestisitlerin hedef olan ve olmayan organizmalarda emilmesi oldukça değişkendir ve cinslerin özelliklerinden, çevresel koşullardan ve pestisit ile toprağın kimyasal ve fiziksel özelliklerinden

etkilenir. Toprağa uygulanan pestisitler, toprak içindeki mikro ve makro organizmalar ve bitki kökleri tarafından emilebilirler.

### **1.13 Pestisitlerin Dünyada ve Türkiye’de Kullanımı**

Pestisitler hemen hemen her türlü çevresel ögede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, yüzeysel sularda bulunabilmektedir.

Dünyadaki bütün canlılar pestisitlerden etkilenmektedir. Şimdilerde ABD’deki ilgili yasalarda pestisitlerden ekonomik zehirler olarak bahsedilmektedir. Pestisit endüstrisi atık suları EPA listelerine ve tehlikeli atıkları kontrolü yönetmeliği’ne (resmi gazete 1995) göre zehirlilik ve tutuşabilirlik kriterleri nedeniyle zararlı atık olarak kabul edilmektedir. Düşük konsantrasyonlu içme sularının aksine, tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerden gelen atık sular zaman zaman 500 mg/L ve daha üzerinde pestisit konsantrasyonları içerebilmektedirler (Chiron vd., 2000). Bunlardan nokta kaynaklı olanlar yani pestisit üretim tesislerinden gelen atık sular küçük boyutlu arıtma tesisleri ile arıtılabilmektedirler.

Dünya pestisit tüketimindeki artış son yıllarda hız kesmiş gibi görünmektedir (Anonymous, 2003). Bununla beraber, 1983-1993’de % 3,4 olan artış oranı, 1993-1995 arasında %18,5’e yükselmiştir (Lorbeer et al., 2001).

Dünya toplam pestisit üretimi yıllık 3 milyon ton civarındadır. Pestisit pazarının değeri ise yaklaşık 30 milyon euroluk bir pazardır (Durmuşoğlu ve ark., 2010). Herbisitler ve insektisitler en yaygın kullanılan formülasyonlardır. Kullanılan pestisitlerin % 60’dan fazlası sebzeler, hububat ekme alanlarında kullanılmaktadır. Dünyada kullanılan pestisitlerin % 55’i Kuzey Amerika ve Batı Avrupa’da kullanılmaktadır. Doğu Avrupa’da dikkate değer bir artış gözlenmektedir (CPA 2000a). Batı Avrupa’da 80 milyon hektarda tarımsal üretim yapılmaktadır. Bu alanın 550’den fazlasında hububat üretimi yapılmaktadır ve tüm alanlarda herbisit kullanılırken, % 60 – 80’inde fungusit, % 15-98’de ise insektisit kullanılmaktadır. İngiltere’de hububat ekilen alanlarda hektar başına 3,8 kg pestisit ve 10 farklı aktif madde kullanılmaktadır. Batı Avrupa’da hektara düşen pestisit miktarı en yüksek olan ülkeler Hollanda ve Yunanistan’dır. Yıllık pestisit kullanımı iklim koşullarına bağlı olarak sürekli değişmektedir.

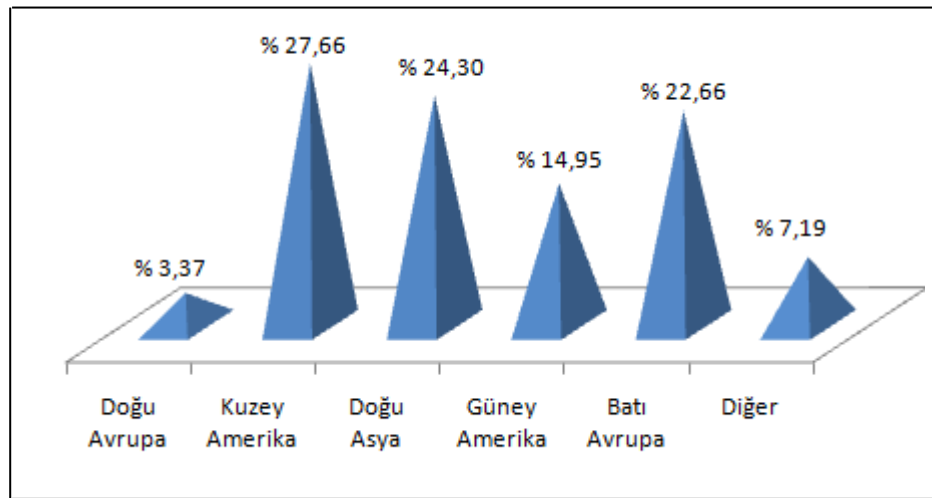
Çizelge 3.5 Etki ettikleri canlı gruplarına göre 1979-2007 yılları arasında etkili madde olarak pestisit kullanımı (Ton)

Pestisit grupları	1979	1987	1994	1996	2002	2006	2007
İnsektisitler	2 288	3 303	2 065	3 027	2 251	3 406	7 304
Akarisitler	203	240	192	223	297	219	315
Yağlar	1 595	2 147	2 147	2 871	2 428	2 144	2 447
Fumigant ve Nematisitler	316	322	531	1 077	1 559	2 650	3 031

Çizelge 3.2 Etki ettikleri canlı gruplarına göre 1979-2007 yılları arasında etkili madde olarak pestisit kullanımı (Ton) (Devamı)

Pestisit grupları	1979	1987	1994	1996	2002	2006	2007
Mollusisitler	5,6	2,1	2,5	3,3	1,8	6,7	11,0
Fungisitler	1 537	2 162	2 201	2 951	1 964	4 432	4 945
Herbisitler	2 452	3 495	3 903	3 644	3 697	5 400	4 638
TOPLAM	8 396	12 112	10 872	13 797	12 199	18 258	22 681

Çizelge 3.6 2003 yılı verilerine göre dünya genelinde pestisit kullanımı (Özmen vd., 2006)



Türkiye'deki pestisit kullanımının yıllara göre değişimi Çizelge 3.4'de gösterilmiştir. Türkiye'nin 22 yıldaki pestisit tüketimindeki ortalama yıllık artış, özellikle 1983-1995 yıllarındaki dünya pestisit tüketimindeki yıllık artışın altında kalmaktadır. 1983-1995 yılları pestisit tüketimi temel alınır, 1983 yılında 12 145 611 kg veya L pestisit tüketilmesine karşın, 1995 yılında tüketim 11 516 007 kg veya L'ye düşmüştür. Diğer bir deyişle 1983'e oranla 1995'de, 12 yıllık periyot içerisinde Türkiye'de pestisit tüketimi yaklaşık % 5 kadar azalmıştır. (Delen vd., 1995)

Çizelge 3.7 Türkiye'de yıllara göre pestisit tüketimi (kg veya l) (Öztürkmen, Ö., 2005)

Pestisit Grupları	1979	1987	1994	1996	2002
İnsektisitler	2 287 658	3 303 446	2 064 991	3 027 380	2 250 898
Akarisitler	203 107	240 360	192 279	223 857	296 809
Yağlar	1 594 526	2 147 106	2 147 106	287 160	2 428 238
Fumigant ve Nematisitler	315 665	322 227	530 738	1 076 661	1 559 489
Rodentisit ve Mollusisitler	5 600	2 124	2 509	3 268	1 794
Fungisitler	1 537 315	2 611 960	2 201 406	2 951 191	1 964 292
Herbisitler	2 451 977	495 044	3 902 588	3 643 971	3 697 397
TOPLAM	8 395 848	12 112 267	10 871 792	13 797488	12 198 917

Türkiye'de yoğunlukla heterojen pestisit tüketilmektedir. Örneğin, entansif tarım yapılan bölgelerden olan Ege ve Akdeniz bölgeleri ile ekstansif tarım yapılan Doğu Anadolu ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinin 1993-1998 yıllarında ülke pestisit tüketimindeki preparat olarak payları Çizelge 3.5'de verilmiştir (Turabi, 2004). 1999-

2002 periyodunda yıllara göre en yoğun kullanılan pestisit türü fungusit olmuştur. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı verilerine göre, piyasada 1999'da 56, 2000'de 68, 2001'de 60, 2002'de 62 fungusit etkili maddesi bulunmasına karşın, 5 fungusit türü, tüm fungusit tüketiminde hemen hemen 2/3'den fazla paya sahip olmuştur. İnsektisitlerin aksine, fungusitlerin akut toksisite yönünden ciddi bir risklerinin bulunmamasına karşın, kronik toksisiteyi önemlidir. Çizelge 3.6'deki fungusitlerden 4'ü, mancozeb, propineb, thiram ve maneb dithiocarbamate. sağlık ve çevre açısından ciddi riskler taşımaktadırlar (Delen vd., 1995).

Çizelge 3.8 Ege ve Akdeniz bölgeleri ile Doğu anadolu ve Güney doğu anadolu bölgelerinin Türkiye pestisit tüketimindeki preparat olarak payları (Turabi, 2004)

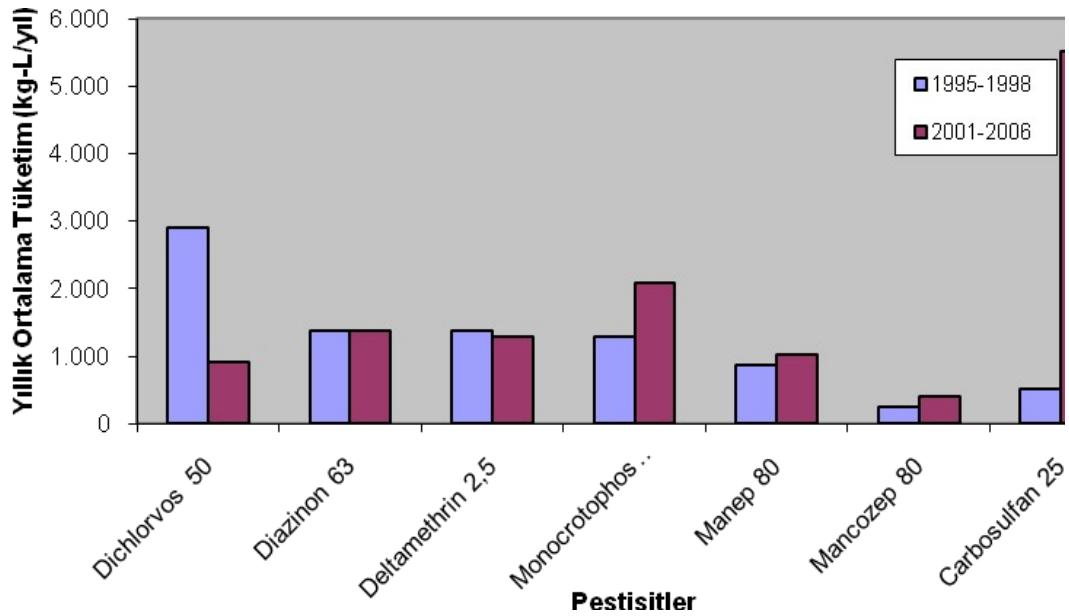
Bölgeler	Yıllar ve bölgelerin payları (%)					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Ege	19,37	19,04	15,51	18,56	17,10	17,10
Akdeniz	21,30	25,47	26,36	15,77	22,32	24,92
Ege ve Akdeniz'in toplam payı	40,67	44,51	41,87	34,33	39,42	42,02
Doğu Anadolu	2,92	2,61	3,71	3,90	3,72	4,86
Güney Doğu Anadolu	8,70	6,93	7,58	6,64	7,20	7,10
Doğu ve Güney Doğu Anadolu'nun top. payı	11,62	9,54	11,29	10,54	10,92	11,96

Çizelge 3.9 1999-2002'de Türkiye'de en yoğun kullanılmış beş fungusit ve bu fungusitlerin yıllara göre fungusit tüketimindeki payları (Delen vd., 1995)

Fungisit	Yıllara göre fungusit tüketimindeki payları (%)			
	1999	2000	2001	2002
Bakır Tuzları	31,05	34,96	26,89	25,85
Mancozeb	18,31	13,89	14,37	14,53
Elementer kükürt	9,42	-	11,63	8,39
Propineb	7,71	7,35	6,60	8,54
Thiram	4,92	4,66	-	5,58
Maneb	-	6,45	-	-
Bronopol	-	-	6,24	-

TOPLAM	71,41	67,31	65,73	62,89
--------	-------	-------	-------	-------

Türkiye’de yıllık pestisit tüketimi, 1979-2007 yılları arasında % 270 oranında artmıştır (Delen, 2008). Bu değer yıllık olarak % 9,64’e karşılık gelmektedir. Son yıllardaki pestisit tüketimimiz, 2002 yılında 12 199 ton iken, 2006 yılında yaklaşık % 50 artış ile 18 258 ton ve 2007’de de % 24,22 artarak 22 681 ton olmuştur. Türkiye’de kullanılan pestisitlerin % 47’si insektisit, % 24’ü herbisit, % 16’sı fungusit ve % 13’ü diğer pestisit türleri oluşturmaktadır. Pestisit üretimi ise yıllık ortalama 33 000 ton preparat olup parasal değeri 230-250 milyon \$’dır (Turabi, 2007).



Şekil 3.6 Pestisitlerin 1995-1998 ve 2001-2006 yılları ortalamalarının karşılaştırılması (6 000 kg-L/yıl'a kadar) (Atasoy vd., 2006)

Bütün bunların ışığında 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.

## KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Hu ve arkadaşları (1997), sudaki iyonik aromatik pestisitlerin güçlendirilmiş aktif karbon ile karakterizasyonunu incelemişlerdir. Güçlendirilmiş aktif karbon üzerindeki MCPB (asidik pestisit) ve imazil (bazik pestisit)'in adsorpsiyonunda pH etkisi, 1-octanol-su katsayısı ( $\log P_{ow}$ ) ile Freundlich izotermi sabiti kullanılarak değerlendirilmiştir. MCPB için  $\log k$  ile  $\log P_{ow}$ ,  $pH > pK_a$  aralığında pH artışı ile azalmaktadır. Güçlendirilmiş aktif karbon üzerindeki iyonik parçaların adsorpsiyonu, MCPB için  $pH - pK_a$  4'ten düşük ve imazil için  $pH - pK_a$  4'ten yüksek olduğu şartlarda göz ardı edilebilir. Diğer dört asidik pestisit (bentazone, pentaklorofenol, denoseb ve MCPB) ve iki nötral pestisit (imidacloprid ve linuron) için  $\log k$  ve  $\log P_{ow}$  arasında benzer ilişki bulunmuştur.

Lievremont ve arkadaşları (1998), sulu çözeltilerdeki PCNB'nin fungal adsorpsiyon ile giderilmesi ile ilgili çalışmışlardır. *M. racemosus*, *R. arrhizus* and *S. Cyanescens*'in biokütlesindeki fungusitlerin adsorpsiyonu ve hücre duvarı izole edilmiş bu maddelerin soğurulması karşılaştırılmıştır. Freundlich izotermi için en iyi sonuç *M. racemosus* and *R. Arrhizus* için alınmıştır.

Aksu ve Tunç (2005), penisilin G giderimini, güçlendirilmiş aktif karbon ile gerçekleştirmişlerdir. Denemeler pH, sıcaklık, farklı penisilin başlangıç konsantrasyonları ile tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği pseudo birinci mertebededir. Maksimum giderim kapasitesi  $pH=6$  ve  $35^\circ C$ 'de aktif sulu çamur (sludge) için 330 mg/g, *r.arrhizus* için 459 mg/g, aktif karbon için 375 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir ve Redlich-Peterson modelleri sistem verilerini iyi bir şekilde temsil etmektedir. Bu adsorbanlarla olan reaksiyon endotermiktir ve sistem kendiliğinden yürümektedir.

Ayrancı ve Hoda (2005), aktif karbon giydirilmiş pestisitlerin izotermi ve adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Sulu çözeltideki ametryn, aldicarb, dinoseb ve diuron türü pestisitlerin adsorpsiyonu ile ilgili çalışmışlardır. Kinetik adsorpsiyon UV spektrofotometre ile takip edilmiştir ve sonuçlar çeşitli hız modellerinde değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi 125 dakika olarak belirlenmiştir. Hız sabiti ve dört pestisit için adsorpsiyon süresi şu şekilde bulunmuştur;  $\text{dinoseb} > \text{ametryn} > \text{diuron} > \text{aldicarb}$ . Adsorpsiyon izotermi  $25^\circ C$ 'de analiz edilmiştir. İzoterm verileri Langmuir ve Freundlich'e göre davranmıştır. Yüzey ile pestisit

molekülleri arasındaki etkileşim tartışılmıştır.

Çiçek ve arkadaşları (2007), buğday kabuğunu kullanarak reaktif boyaların reaktif mavi (RB29), reaktif kırmızı (RB195) ve reaktif sarı (RB145) giderimini çalışmışlardır. Denemelerde pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban konsantrasyonu ve adsorban büyüklüğü gibi farklı parametrelerin etkisi de gözlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin deneysel verilere uygunluğu araştırılmıştır. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 60 °C’de RB 19, RB 195, RB 145 için sırasıyla 117,6, 119,1 ve 196,1 mg/g olarak bulunmuştur. Reaksiyonlar endotermiktir ve  $\Delta G$  değerleri 60 °C’de RB 19, RB 195, RB 145 için sırasıyla -34.4, -31.0 ve 31.7 kJ/mol’dür. 20, 40 ve 60°C’de yapılan denemeler sıcaklık artışının sistemi olumlu etkilediğini göstermektedir.

Ofomaja (2007), *Mansonia* ağaç talaşı üzerinde metilen menekşe ve metilen mavinin sorpsiyonunu çalışmıştır. Maksimum boya giderimi pH 10’dadır. Kinetik veriler hem pseudo birinci mertebeden hemde pseudo ikinci mertebeden kinetiğe göredir. Reaksiyonlarda hem kütle transferi, hem de intra partikül rol oynamaktadır. Boyd eğrisi her iki boya türünde de kütle transferinin etken mekanizma olduğunu göstermektedir. Boyaların moleküler büyüklüğü adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır.

Shaw ve arkadaşları (2007), fasulyenin adaxial yaprak yüzeyi üzerinde çözeltilerdeki sezyum, iyot ve kükürt giderimini çalıştılar. Denemeler  $10^{-5}$  ile  $10^{-0}$  mmolL<sup>-1</sup> arasında değişen konsantrasyonlarda tekrarlanmıştır. Denemeler sezyumun, iyot ve kükürte göre fasulye yaprağı üzerinde daha kuvvetli adsorplandığını göstermektedir.

Faur ve arkadaşları (2007), yüzey sularında bulunan pestisitlere aktif karbon saldırılarının modellenmesi konusunda çalışmışlardır. Statik reaktörde beş aktif karbon ve üç pestisit kullanılarak farklı operasyon koşulları altında çalışılmıştır. Adsorbent ve adsorbat özelliklerinin etkileri incelenmiştir.

Hameed ve arkadaşları (2008), DSAC’tan türetilmiş aktif karbon üzerindeki 2,4-D pestisitinin kinetik model ve adsorpsiyonu ile ilgili çalışmıştır. Deneysel sonuçlar Freundlich ve Langmuir izotermi ve Temkin izoterminde analiz edilmiştir. Denge verilerine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 238,10 mg/g olarak bulunmuş ve Langmuir modelinin uygun olduğu görülmüştür. Birinci ve ikinci dereceden pseudo kinetik modelleri ile deneysel veriler test edilmiş, 2,4-D’nin adsorpsiyonu için pseudo

birinci dereceden kinetik modeli düzeltme faktörü ile, tüm ilk konsantrasyonları için uygun çıkmıştır ( $R^2 \geq 0,986$ ). Sonuçlar göstermiştir ki; DSAC, 2,4-D'nin sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu için çok etkilidir.

Ahmaruzzaman (2008), ucuz adsorbanları kullanarak fenolik bileşiklerin giderimine ait bir derleme çalışması yapmıştır. Derlemede adsorban maddelerin analizleri, karakteristikleri, çeşitli parametrelerin deney sistemlerine etkileri, avantajları ve kullanımındaki sınırlamalar çalışılmıştır.

Nemr ve arkadaşları (2008), portakal kabuğundan yaptıkları aktif karbonu kullanarak adsorban dozajı, ilk boya konsantrasyonu, pH ve temas zamanı gibi çeşitli parametrelerde, sulu çözeltiden direkt blue-86'nın giderimini çalışmışlardır. Çalışma sonucunda, adsorbent miktarının artması, optimum pH yüzdesinin yaklaşık 2 olduğunu göstermekte ve boya giderim yüzdesini arttırmaktadır. Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri deney verilerini güzel bir şekilde temsil etmekte ve sistem pseudo 2. mertebeden kinetik ile yürümektedir. Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 33-38 mg/g olarak bulunmuştur.

Arena ve Mazzoco (2010), kimyasal aktivasyon ile siyah vişne çekirdeğinden hazırladıkları aktif karbon üzerinde metilen mavisi ve fenol giderimini çalışmışlardır. Aktifleştirme fosforik asit ile yapılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı 500-550°C olarak seçilmiştir. Bu koşullarda 100 g vişne çekirdeğinden 48,16 g aktif karbon elde edilmektedir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon metilen mavisi için 321,75 mg/g, fenol için 133,33 mg/g'dır. Sonuç olarak siyah vişne çekirdeği yüksek kapasiteli aktif karbon eldesi prosesi oldukça ekonomik yapılabilmektedir.

Ioannidou ve arkadaşları (2010), tarımsal atıklardaki pestisitlerin aktif karbon ile adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada aktif karbon zeytin çekirdeği, buğday sapı, kolza tohumu ve soya sapı gibi tarımsal atıklardan elde edilmiş, BP (bromopropylate)'in sudan ayrıştırılması incelenmiştir. Aktif karbonun karakteristik durumu ICP, SEM, FTIR ve XRD ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izoterm dengeleri sulu çözeltideki tüm aktif karbonların biokütleleri için araştırılmıştır. BP adsorpsiyonunun deneysel sonuçları 2. dereceden pseudo kinetik modeli ve Langmuir izotermi için uygun çıkmıştır. Buğday sapı, diğer aktif karbonlara göre en iyi adsorpsiyon kapasitesi gösteren aktif karbon olmuştur. Biokütleden elde edilen aktif karbon ile ticari aktif

karbonun etkinliği karşılaştırılmıştır. Bu araştırmaya göre BP'nin sudan ayrıştırılmasında biokütleden elde edilen aktif karbonun ticari aktif karbon kadar etkili olduğu görülmüştür.

Jusoh ve arkadaşları (2010), granül aktif karbon ile tarımsal pestisitlerin ortamdaki giderilmesi ile ilgili çalışmışlardır. Bu çalışmada granül aktif karbon ile malathion'un adsorpsiyonu parçacık boyutu, aktif karbon miktarı, malathionun konsantrasyonu gibi farklı parametrelerde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar GAC (granül aktif karbon)'nun pestisitlerin giderilmesindeki etkisi ve potansiyelini belirlemek amacıyla yapılmıştır. GAC olarak palmye ve hindistan cevizi kabuğu kullanılmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri karakteristik davranışını belirlemek için uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 909,1 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki pestisitlerin gideriminde GAC ile adsorpsiyon etkili olmaktadır.

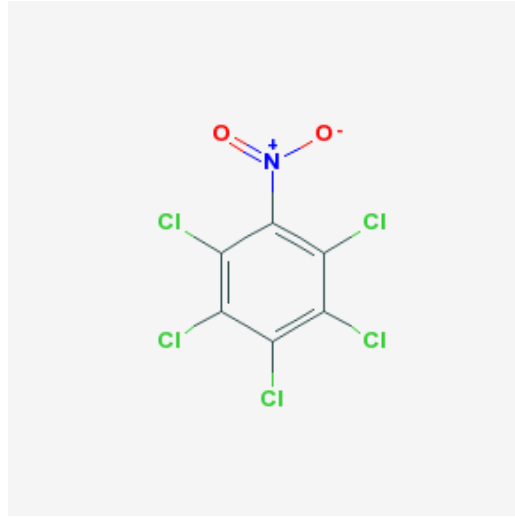
Salman ve Hameed (2010), granül aktif karbon üzerinde 2,4-D ve karbofuran pestisitinin adsorpsiyonu ile ilgili çalışmışlardır. 2,4-D ve karbofuran pestisit, ticari granül aktif karbon olan filtersorb 300 (FGAC 300) kullanılarak kinetik ve adsorpsiyon dengesi incelenmiştir. Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri uygulanmıştır. Konsantrasyon aralığında yapılan deneysel çalışma sonrasında 2,4-D ve karbofuran için Langmuir izoterm modeli uygun bulunmuştur. Granül aktif karbon F 300 kapasitesi, 2,4-D ve karbofuran için 181,82 ve 96,15 mg/g bulunmuştur. 2,4-D ve karbofuran için iki basitleştirilmiş model, birinci ve ikinci dereceden pseudo kinetik modelleri uygulanmıştır. En uygun sonuç ikinci dereceden pseudo kinetik model için bulunmuştur.

## DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

### 1.14 Kullanılan Maddeler

#### 1.14.1 Pentakloronitrobenzen (PCNB)

Pestisit deyimi, insektisit (böcek öldürücü), herbisit (yabani ot öldürücü), fungusit (küf öldürücü), rodentisit (kemirgen öldürücü) vb. şeklinde sınıflandırılan kimyasal maddelerin tümünü kapsamaktadır. Pentakloronitrobenzen, kısaca PCNB olarak adlandırılan, nitrobenzenden türetilmiş fungusit türü bir pestisittir. Ayrıca Quintozene ismiyle de bilinmektedir. Sağlık derecesine bağlı olarak sarı ya da şeffaf görünümlü ve kötü kokuya sahiptir. Açık formülü Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.7 Pentakloronitrobenzen (PCNB) [1]

PCNB ilk 1868’de laboratuarda sentezlenmiştir. Tarım sektöründe kullanımı ise 1930’larda Almanya’da civalı pestisitlerin yerine kullanılmasıyla başlamıştır. PCNB, iyotun katalizör olarak kullandığı 60-70 °C’deki klorosülfirik asitin nitrobenzen ile klorlanması ile hazırlanmaktadır. PCNB’nin sentezi sırasında yan ürün olarak PCNB kadar zararlı olan heksaklorobenzen (HCB)’de oluşmaktadır.

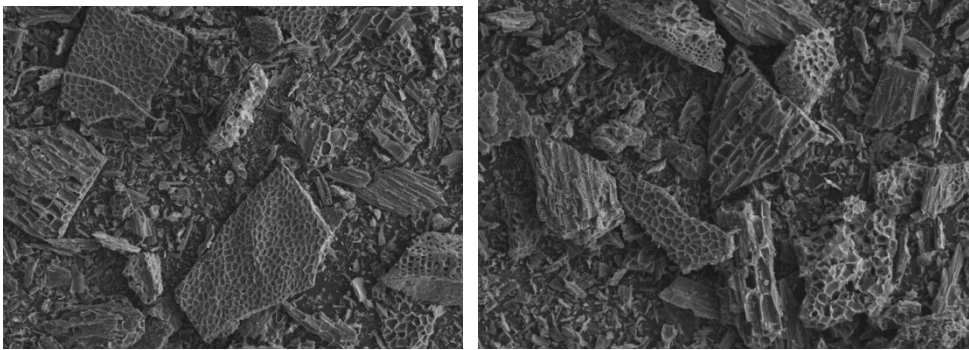


PCNB uzun raf ömrüne sahip olmasına rağmen, toprakta değişken yarılanma ömrü 1,8 gündür. PCNB’nin bozulması sonucu, pentakloroanilin (PCA), pentaklorofenol (PCP) ve pentaklorotiyoanisol’a (PCTA) dönüşür.

PCNB, pamuk, pirinç ve hububat tohumlarındaki çeşitli zararlıların büyümesini engellemek için kullanılan bir fungusittir. Genellikle endüstriyel sularda bulunan balçık veya çamurun oluşumunu engellemek amacıyla kullanılmaktadır. PCNB'nin kullanımı çevresel kirliliğe sebep olduğu için 1989 yılında Amerika'da yasaklanmıştır. 1993 yılında ise PCNB'nin hava kirliliğine sebep olduğu açıklanmıştır. Fakat PCNB Çin, Japonya gibi diğer ülkelerde hala yaygın olarak kullanılmaktadır. PCNB kullanımı sonrası ekinlerde fungusite ait kalıntılar bulunmaktadır. PCNB'nin bozunması sonucu oluşan PCA ve PCTA ise tarımsal topraklarda ve akar sularda bulunmaktadır.

#### 1.14.2 Adsorban Madde (Aktif Karbon)

Yapılan çalışmada kızılçam karbonizasyonu sonucu oluşturulan aktif karbon adsorban madde olarak kullanılmıştır. Aktif karbonun Quantochrome Autosorb 1 cihazı ile yapılan BET yüzey ölçümü sonunda gözenek büyüklüğü 288,15 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Şekil 5.2'de adsorban maddeye ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) şekli görülmektedir.



Başlangıçta

Karbonizasyon işleminden sonra

Şekil 5.8 Kızılçam SEM Görüntüleri

#### 1.14.3 Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmada Ohaus Series elektronik terazi, Kermanlar markalı su banyosu kullanılmıştır. Ayrıca çözeltide adsorpsiyon işlemi hızlandırmak amacıyla IKA Combi Mag RCTD model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltinin pH ölçümü için WTW series inolab pHmetre kullanılmıştır. Spektrofotometre için Shimadzu Double

beam UV-150-02 model tercih edilmiştir. Adsorban maddenin karbonize işleminden sonraki ve adsorpsiyon işleminden sonraki görüntüsü için taramalı elektron mikroskopunu olarak Jeol JSM-6335 F Scanning Microscope kullanılmıştır.

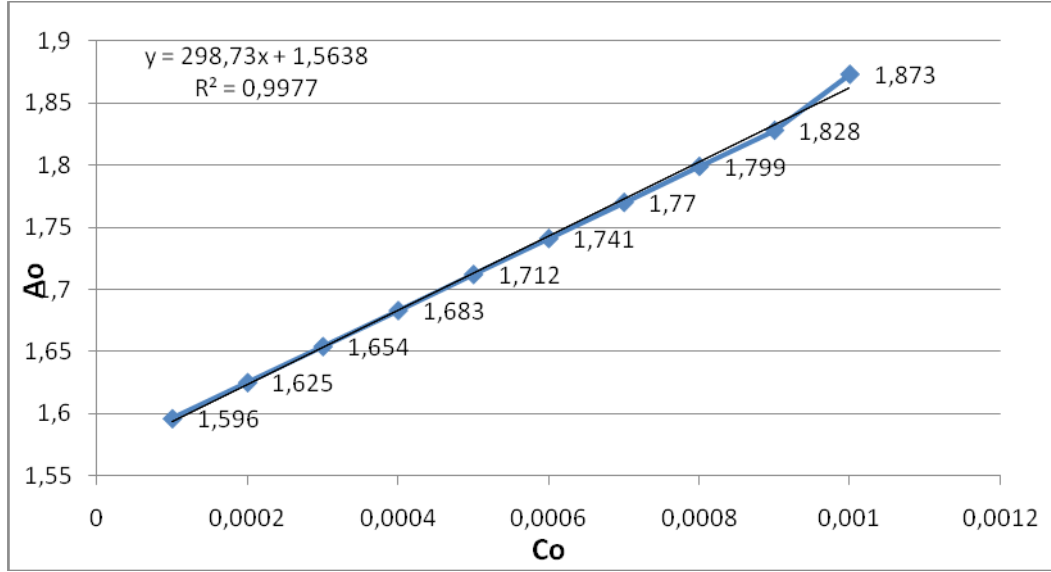
### 1.15 Kullanılan Yöntem

Deneysel çalışmada ilk işlem olarak spektrofotometrede PCNB absorbansının ölçebileceği dalga boyu 218 nm olarak tespit edilmiştir.

Pestisit çözeltisi hazırlamak için 0,1 gr adsorban 1 L alkole ilave edilmiş ve iyice çözülmesi için 1 gün süre ile su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra elde edilen çözeltilerden 10, 30, 50, 70 ml alınarak 100 ml'ye seyreltilmiştir. Ayrıca başlangıçtaki stok çözeltilerden de 100 ml alınmıştır. Burada elde edilen çözelti konsantrasyonları  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $7 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-3}$  M'dir. Elde edilen bu çözeltilerden her birine 0,1 g aktif karbon eklenmiş ve yarım saat manyetik karıştırıcıda karışmaları sağlanmıştır. Daha sonra kendi haline bırakılan çözeltilerin dengeye varma süreleri belirlenmeye çalışılmış ve dengeye varma zamanı 2 gün olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışma koşullarına ait pH 6 civarındadır.

Çalışma sırasında sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla 20, 27, 34, 41°C'lerde çalışılmıştır. Ayrıca pH'nın adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla pH 2-8 aralığında çalışılmıştır. Aktif karbonun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkinliğinin belirlenmesi amacıyla ilk gün yarım saat arayla toplam 16 saat adsorbans değerleri ölçülmüştür.

Konsantrasyon değerlerine ulaşabilmek için başlangıç konsantrasyonları ( $C_0$ ) ile başlangıç absorbans değerleri ( $A_0$ ) arasında grafik çizilmiştir. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla (Şekil 5.3) çözeltilerde adsorplanmadan kalan pestisit miktarları belirlenmiştir.



Şekil 5.9 C<sub>0</sub> ile A<sub>0</sub> arasında çizilen kalibrasyon eğrisi (R<sup>2</sup> = 99,77)

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

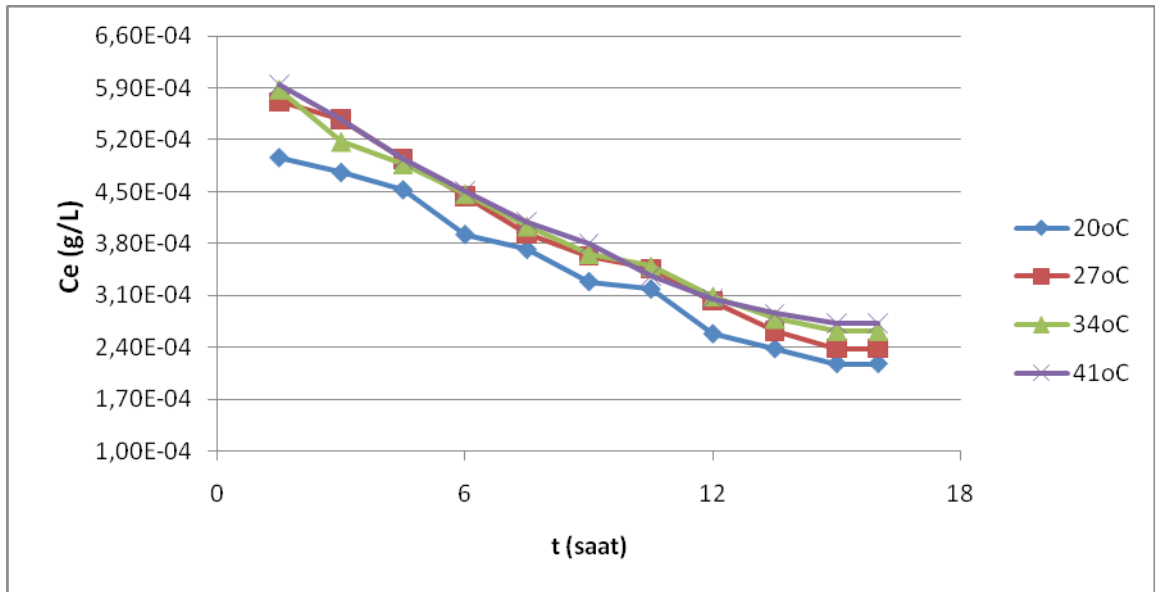
Grafiğe göre (Şekil 5.3)  $z = 298,73$   $y = 1,5638$  bulunmuştur. Bu değerler yardımıyla 5.2'deki eşitlikten faydalanılarak spektrofotometreden okunan absorbans değerlerinden konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.10 Denge konsantrasyonu (C<sub>e</sub>) zaman değerleri (C<sub>0</sub> = 5x10<sup>-4</sup> M)

t (saat)	C <sub>e</sub> (mg/ml)			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
1,5	4,97E-04	5,71E-04	5,88E-04	5,61E-04
3	4,76E-04	5,48E-04	5,17E-04	5,14E-04
4,5	4,53E-04	4,94E-04	4,87E-04	4,87E-04
6	3,92E-04	4,44E-04	4,47E-04	4,50E-04
7,5	3,72E-04	3,93E-04	4,03E-04	4,10E-04
9	3,29E-04	3,63E-04	3,66E-04	3,80E-04

Çizelge 5.1 Denge konsantrasyonu (C<sub>e</sub>) zaman değerleri (C<sub>0</sub> = 5x10<sup>-4</sup> M) (Devamı)

t (saat)	C <sub>e</sub> (mg/ml)			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
10,5	3,19E-04	3,46E-04	3,49E-04	3,36E-04
12	2,58E-04	3,02E-04	3,09E-04	3,06E-04
13,5	2,38E-04	2,62E-04	2,79E-04	2,86E-04
15	2,18E-04	2,39E-04	2,62E-04	2,72E-04
16	2,18E-04	2,39E-04	2,62E-04	2,72E-04



Şekil 5.10 Konsantrasyon-zaman grafiği ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$  M)

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

V= Çözelti hacmi

$\Delta C$ = Konsantrasyon farkı (mg/ml)

m = Kullanılan adsorban madde miktarı (g)

Denge konsantrasyonu verileri (5.3)'de yerine konularak, birim adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.11 Farklı sıcaklıklarda adsorplama kapasitesi değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$  M)

t (saat)	qe değerleri (mg/g)			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
1,5	2,0110	2,5971	1,8040	1,7843
3	6,9577	5,1546	4,7668	3,9633
4,5	13,8956	9,1351	8,7547	7,7668
6	31,7360	16,6532	15,6620	14,6707
7,5	37,6828	31,5222	28,5484	26,5659
9	50,5675	40,4435	39,4523	35,4872
10,5	53,5409	45,3999	44,4086	48,3737
12	71,3812	58,2863	56,3038	57,2950
13,5	77,3280	70,1815	65,2251	63,2426
15	83,2748	77,1203	70,1815	67,2077
16	83,2748	77,1203	70,1815	67,2077

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $7 \times 10^{-4}$  M konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon veriminin 20°C ve pH=6'da 49,39, 60,86, 56,45, 65,04 olarak gerçekleşmiştir.

### 1.16 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermelerini çizebilmek için denge konsantrasyonu değerleri ve birim adsorplayıcı başına düşen adsorplama kapasitesi değerleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmada Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi çizilmiştir. İlk olarak Freundlich izotermi çizebilmek için  $\log C_e$  ve  $\log q$  değerleri hesaplanmış ve grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 5.12 Farklı sıcaklıklardaki  $\log C_e$  değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$  M)

t (saat)	$\log C_e$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
1,5	-0,8342	-0,7837	-0,7608	-0,7558
3	-0,8522	-0,8107	-0,8163	-0,7916
4,5	-0,8742	-0,8365	-0,8424	-0,8365
6	-0,9364	-0,8832	-0,8800	-0,8767
7,5	-0,9593	-0,9356	-0,9246	-0,9175

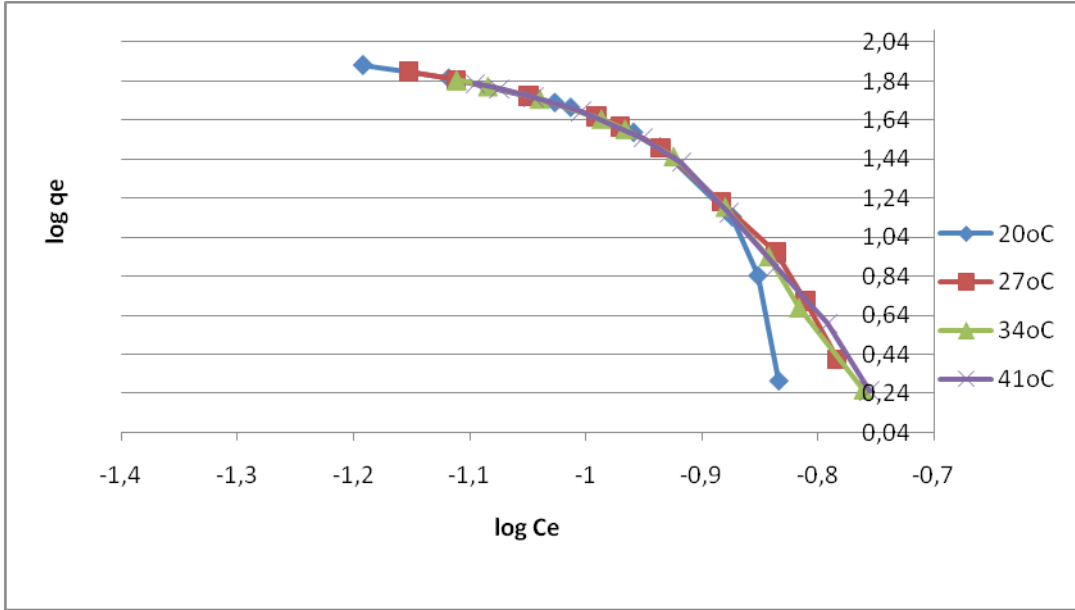
9	-1,0135	-0,9704	-0,9664	-0,9507
10,5	-1,0271	-0,9910	-0,9868	-1,0038
12	-1,1185	-1,0496	-1,0400	-1,0448
13,5	-1,1538	-1,1117	-1,0847	-1,0744
15	-1,1923	-1,1526	-1,1117	-1,0953
16	-1,1923	-1,1526	-1,1117	-1,0953

Çizelge 5.13 Farklı sıcaklıklardaki log  $q_e$  değerleri ( $C_o = 5 \times 10^{-4}$  M)

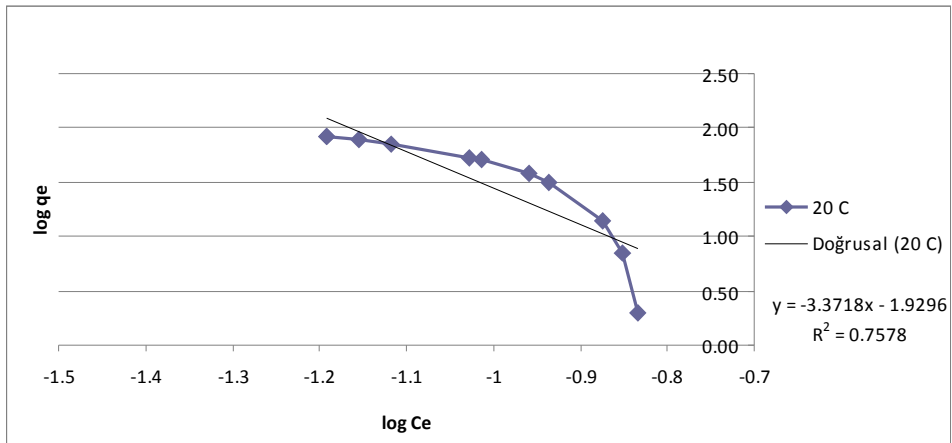
t (saat)	log $q_e$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
1,5	0,3034	0,4145	0,2562	0,2515
3	0,8425	0,7122	0,6782	0,5981
4,5	1,1429	0,9607	0,9422	0,8902
6	1,5016	1,2215	1,1948	1,1665
7,5	1,5761	1,4986	1,4556	1,4243

Çizelge 5.4 Farklı sıcaklıklardaki log  $q_e$  değerleri ( $C_o = 5 \times 10^{-4}$  M) (Devamı)

t (saat)	log $q_e$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
9	1,7039	1,6068	1,5961	1,5501
10,5	1,7287	1,6571	1,6475	1,6846
12	1,8536	1,7656	1,7505	1,7581
13,5	1,8883	1,8462	1,8144	1,8010
15	1,9205	1,8872	1,8462	1,8274
16	1,9205	1,8872	1,8462	1,8274



Şekil 5.11 Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )



Şekil 5.12 20°C'deki Freundlich izotermi ( $R^2 = 75,78$ ) ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

20°C'deki Freundlich izoterm grafiğinin eğiminden ve izoterm kesim noktasından  $n$  ve  $K_F$  değerleri hesaplanmıştır.

$$n = -3,3718 \quad K_F = 0,011759 \text{ (mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}\text{)}$$

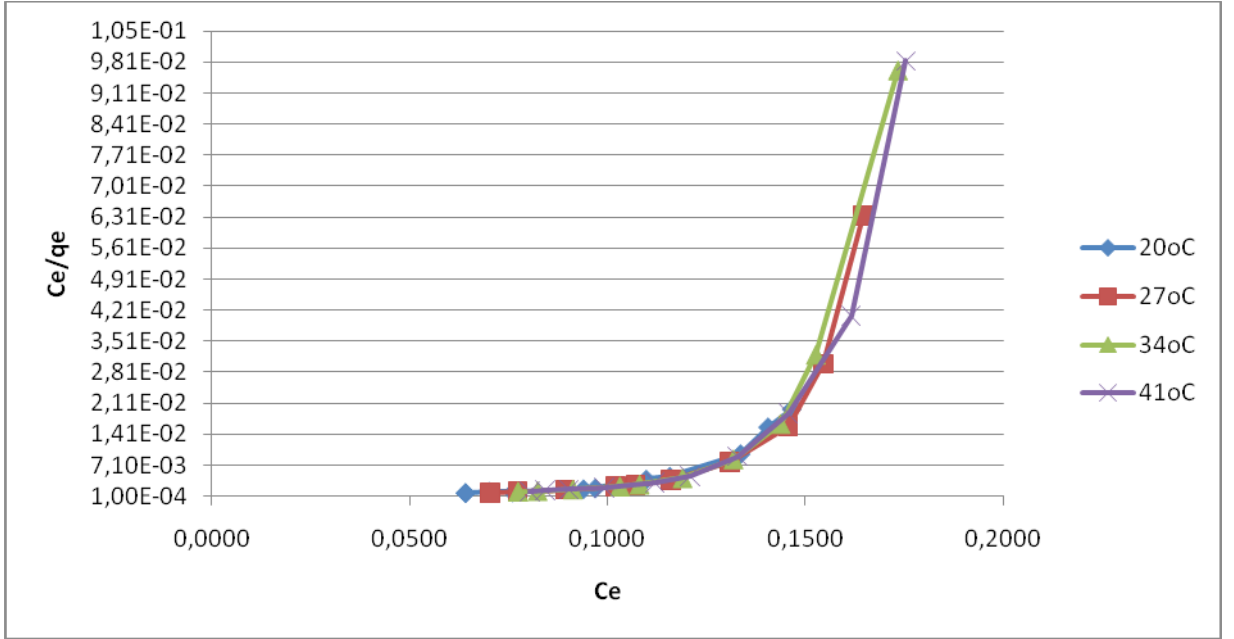
Langmuir izotermi çizilemek için  $C_e/q_e$  ve  $C_e$  değerleri kullanılmış ve grafik çizilmiştir.

Çizelge 5.14 Farklı sıcaklıklardaki  $C_e/q_e$  değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$  M)

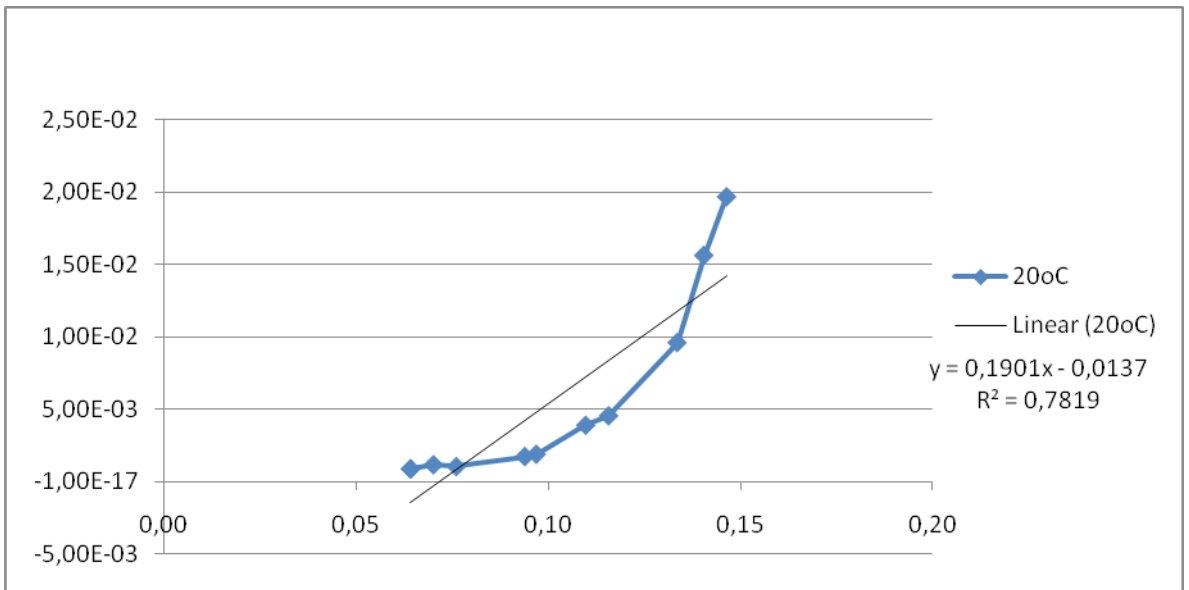
t (saat)	$C_e/q_e$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
1,5	2,9233E-02	6,3359E-02	9,6159E-02	9,8332E-02
3	1,9635E-02	3,0000E-02	3,2025E-02	4,0768E-02
4,5	9,6149E-03	1,5951E-02	1,6418E-02	1,8761E-02
6	3,6477E-03	7,8572E-03	8,4177E-03	9,0541E-03
7,5	2,9143E-03	3,6792E-03	4,1667E-03	4,5522E-03

Çizelge 5.5 Farklı sıcaklıklardaki  $C_e/q_e$  değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$  M) (Devamı)

t (saat)	$C_e/q_e$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
9	1,9169E-03	2,6471E-03	2,7387E-03	3,1564E-03
10,5	1,7549E-03	2,2489E-03	2,3214E-03	2,0492E-03
12	1,0664E-03	1,5306E-03	1,6197E-03	1,5744E-03
13,5	9,0746E-04	1,1017E-03	1,2614E-03	1,3323E-03
15	7,7124E-04	9,1260E-04	1,1017E-03	1,1947E-03
16	7,7124E-04	9,1260E-04	1,1017E-03	1,1947E-03



Şekil 5.13 Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )



Şekil 5.14 20°C'deki Langmuir izotermi ( $R^2 = 78,19$ ) ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

20 °C'deki Langmuir izoterm grafiğinin eğiminden ve grafiğin kesim noktasından ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

$$Q_0 = 5,26 \text{ (mg/g)} \quad b = 13,87 \text{ (L/mg)}$$

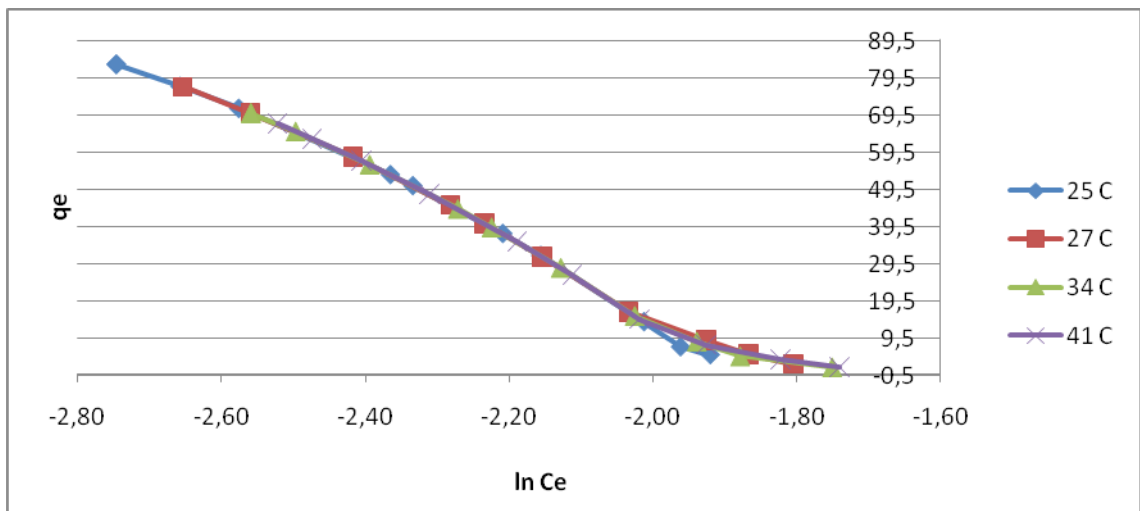
Temkin izoterm grafiğini çizebilmek için ise  $\ln C_e$  değerleri hesaplanarak  $q_e$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir.

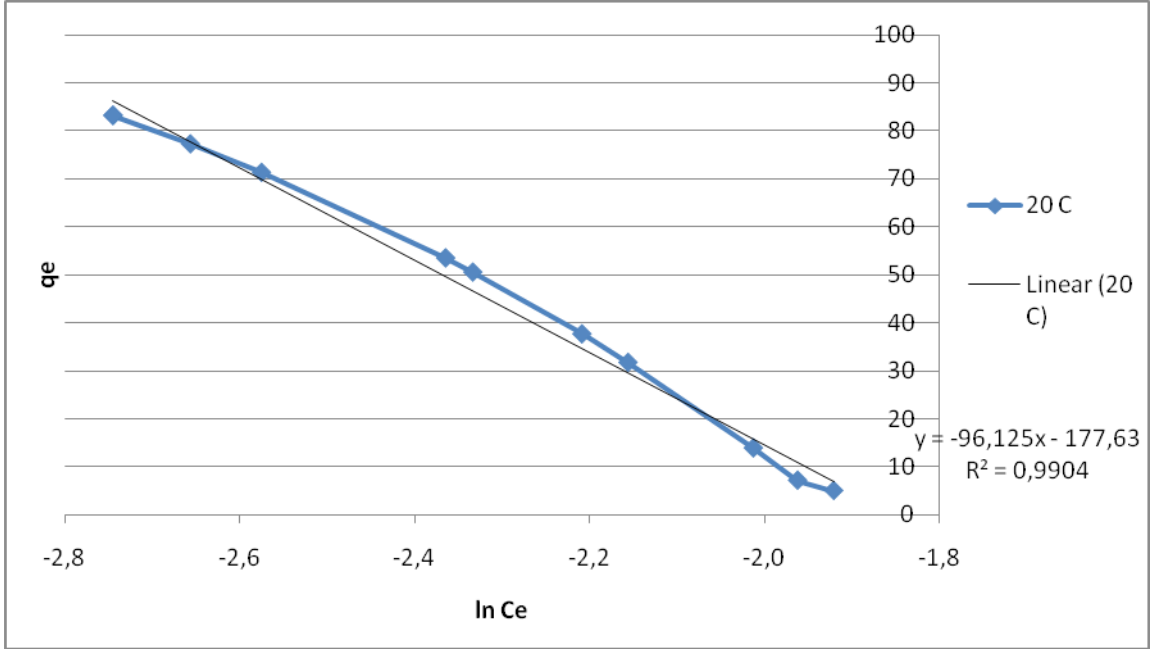
Çizelge 5.15 Farklı sıcaklıklardaki  $\ln C_e$  değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

t (saat)	ln $C_e$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
1,5	-1,9208	-1,8045	-1,7517	-1,7404
3	-1,9622	-1,8667	-1,8796	-1,8228
4,5	-2,0129	-1,9261	-1,9398	-1,9261
6	-2,1562	-2,0337	-2,0262	-2,0187

Çizelge 5.6 Farklı sıcaklıklardaki  $\ln C_e$  değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) (Devamı)

t (saat)	ln $C_e$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
7,5	-2,2089	-2,1544	-2,1290	-2,1125
9	-2,3337	-2,2344	-2,2252	-2,1891
10,5	-2,3649	-2,2818	-2,2721	-2,3114
12	-2,5755	-2,4167	-2,3947	-2,4057
13,5	-2,6568	-2,5598	-2,4977	-2,4739
15	-2,7454	-2,6539	-2,5598	-2,5221
16	-2,7454	-2,6539	-2,5598	-2,5221



Şekil 5.15 Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )Şekil 5.16 20°C'deki Temkin izotermi ( $R^2 = 99,04$ )

Temkin izoterm grafiğinden faydalanılarak  $B_1$  ve  $K_T$  sabitleri hesaplanmıştır. 20°C'deki Temkin sabitleri ;

$$B_1 = -96,126 \quad K_T = 6,35 \text{ (L/mg)}$$

D-R izoterm grafiğinin çizilebilmesi için  $\xi^2$  ve  $\ln q_e$  değerleri hesaplanmıştır. Grafik yardımıyla D-R izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.16 Farklı sıcaklıklardaki  $\xi^2$  değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

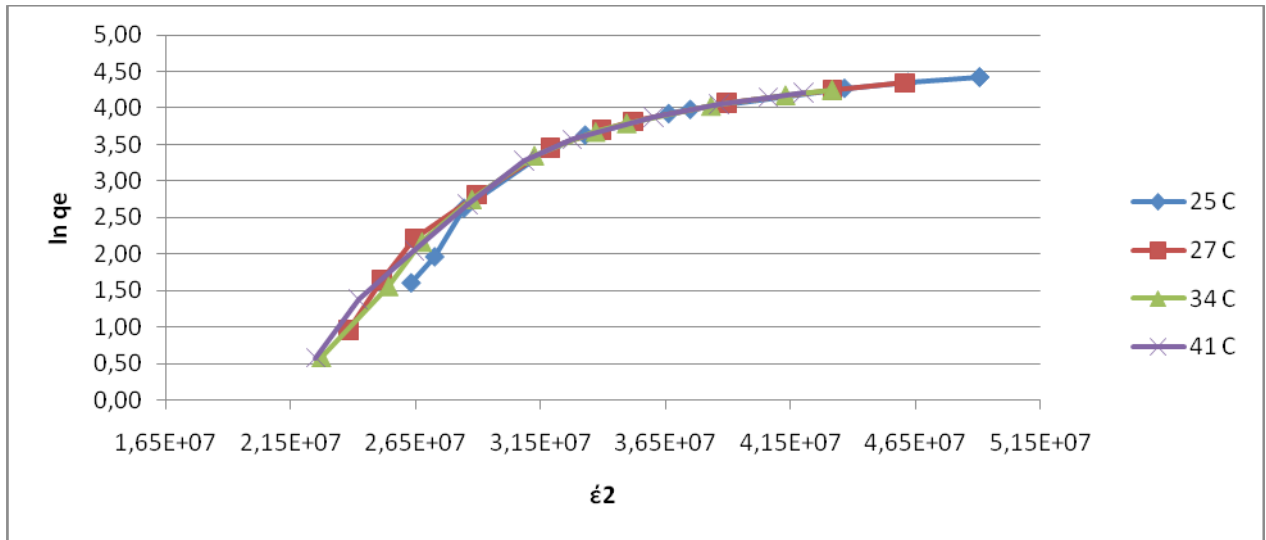
t (saat)	$\xi^2$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
1,5	2,63E+07	2,38E+07	2,27E+07	2,25E+07
3	2,73E+07	2,51E+07	2,54E+07	2,42E+07
4,5	2,84E+07	2,65E+07	2,68E+07	2,65E+07
6	3,19E+07	2,89E+07	2,88E+07	2,86E+07
7,5	3,33E+07	3,19E+07	3,13E+07	3,08E+07

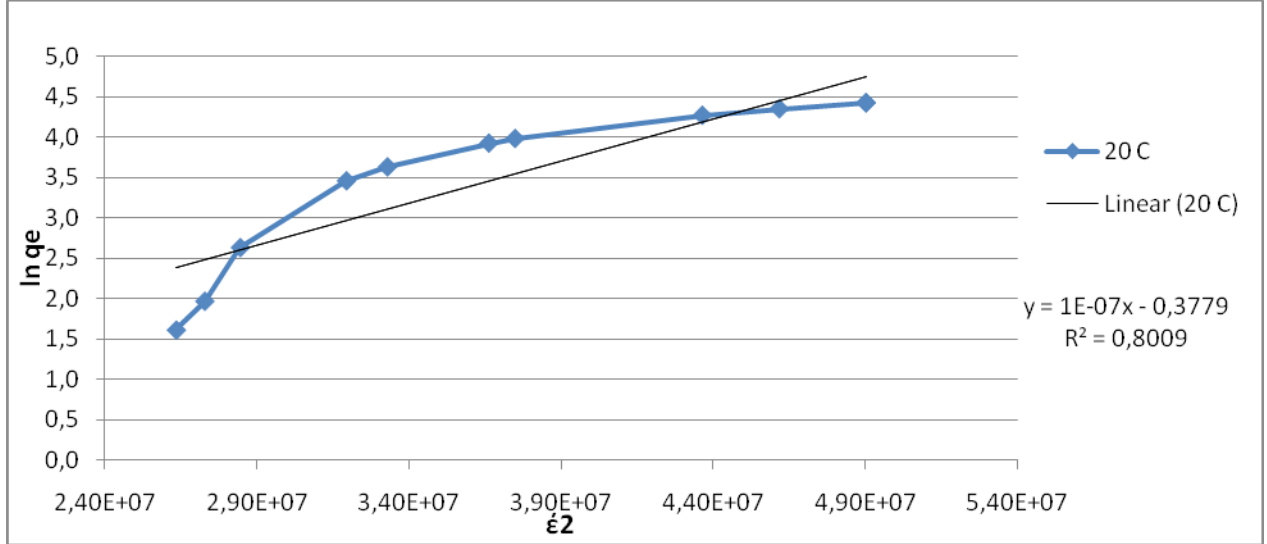
Çizelge 5.7 Farklı sıcaklıklardaki  $\xi^2$  değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) (Devamı)

t (saat)	$\epsilon^2$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
9	3,66E+07	3,40E+07	3,37E+07	3,28E+07
10,5	3,75E+07	3,52E+07	3,50E+07	3,60E+07
12	4,36E+07	3,89E+07	3,83E+07	3,86E+07
13,5	4,62E+07	4,32E+07	4,13E+07	4,06E+07
15	4,90E+07	4,61E+07	4,32E+07	4,20E+07
16	4,90E+07	4,61E+07	4,32E+07	4,20E+07

Çizelge 5.17 Farklı sıcaklıklardaki  $\ln q_c$  değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} M$ )

t (saat)	$\ln q_c$ değerleri			
	20 °C	27 °C	34 °C	41 °C
1,5	1,6116	0,9544	0,5900	0,5790
3	1,9682	1,6399	1,5617	1,3771
4,5	2,6316	2,2121	2,1696	2,0499
6	3,4575	2,8126	2,7512	2,6859
7,5	3,6292	3,4507	3,3516	3,2796
9	3,9233	3,6999	3,6751	3,5692
10,5	3,9804	3,8155	3,7934	3,8790
12	4,2680	4,0654	4,0308	4,0482
13,5	4,3481	4,2511	4,1778	4,1470
15	4,4221	4,3454	4,2511	4,2078
16	4,4221	4,3454	4,2511	4,2078



Şekil 5.17 Farklı sıcaklıklardaki Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )Şekil 5.18 20 °C'deki Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ( $R^2 = 0,8009$ )

D-R izoterm sabitleri 20 °C'deki izoterm grafiğinin eğimi ve kesim noktasından faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$B = -1E-07 \quad Q_s = 0,685 \text{ (mg/g)}$$

Çözeltinin adsorpsiyonunu açıklamak için Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. İzotermilerin uygunluk durumu belirtme katsayısı sonuçlarına ( $R^2$ ) göre değerlendirilmiştir. Belirtme sayısının 1'e yakınlığı uygunluğun ölçüsü olarak kabul edilmektedir (Chio ve Li, 2002; Başıbüyük ve Forster, 2003). Deneysel çalışmada izotermine ait belirtme katsayısı değerleri 20°C için şöyledir; Freundlich için ( $R^2$ ) = 0,7578, Langmuir için ( $R^2$ ) = 0,7819, Temkin için ( $R^2$ ) = 0,9904, D-R için ( $R^2$ ) = 0,8009 olarak bulunmuştur. Belirtme katsayılarından anlaşılacağı üzere bu sistem için Temkin izoterm modelinin uygun olduğu görülmüştür. Nemr ve arkadaşları (2008), portakal kabuğundan yapılmış aktif karbon ile yaptıkları deneysel çalışmada benzer sonuca ulaşmıştır.

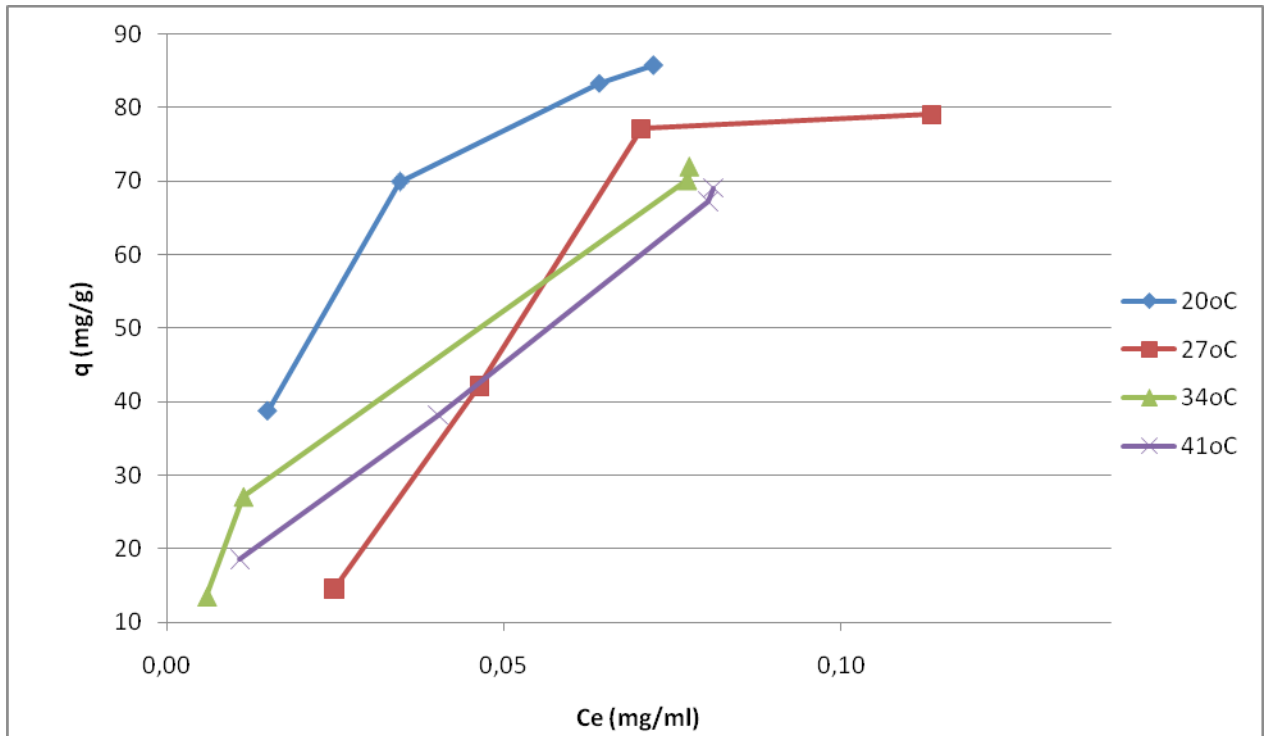
### 1.17 Giles Sınıflandırması

Giles sınıflandırması için 20°C, 27°C, 34°C ve 41°C'deki izoterm sabitleri

gerekmektedir. (Çizelge 5.9) Bu değerler kullanılarak Giles izoterm eğrileri çizilmiştir.

Çizelge 5.18 Farklı sıcaklıklardaki Giles sınıflandırması verileri

T(°C)	Co							
	0,0295		0,0885		0,1475		0,2065	
	C <sub>e</sub>	q	C <sub>e</sub>	q	C <sub>e</sub>	q	C <sub>e</sub>	Q
20 °C	0,014 9	38,707 1	0,034 6	69,866 8	0,064 2	83,274 8	0,072 2	85,7005
27 °C	0,024 9	14,543 7	0,046 4	42,085 3	0,070 4	77,120 3	0,113 5	79,0289
34 °C	0,005 9	13,552 4	0,011 4	27,129 0	0,077 3	70,181 5	0,077 6	72,0464
41 °C	0,010 9	18,596 1	0,040 2	38,207 7	0,080 3	67,207 7	0,081 1	69,0638



Şekil 5.19 Farklı sıcaklıklardaki Giles izotermeleri

Kızılçamdan elde edilen aktif karbon için  $C_e$  ile  $q$  arasında çizilen izotermin Giles sınıflandırmasından tüm çalışılan sıcaklıklar için izoterm eğrilerinin L tipi izotermine uyduğu görülmüştür.

Giles sınıflandırması kullanılarak yapılan çalışmalarda izoterm eğrilerinin çoğunluğunun L tipine uyduğu görülmüştür. Bu araştırmalar çerçevesinde incelenen izotermelerin % 16'sı S tipi, % 64'ü L tipi, % 12 H tipi ve % 8'i C tipi olarak belirlenmiştir (Yaran vd., 1996).

### 1.18 pH Etkisi

pH'nin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu araştırma için  $5 \times 10^{-4} M$  başlangıç konsantrasyondaki çözeltinin  $20^\circ C$ 'deki farklı pH'larda çalışılarak adsorpsiyon işlemi gözlenmiştir. (5.4)'deki eşitlikten faydalanılarak adsorpsiyon verimi hesaplanmıştır.

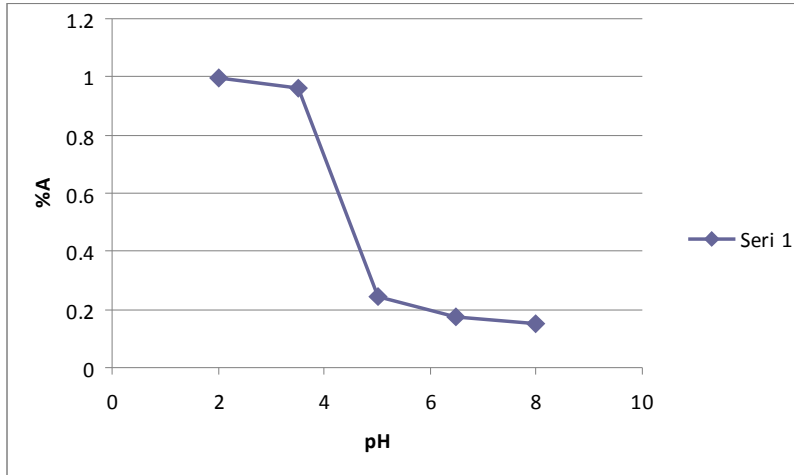
$$\% A = [ ( C_0 - C_e ) / C_0 ] \quad (5.4)$$

$\% A$  ; Adsorpsiyon miktarı  $C_0$ ; Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu ( mg/ml)

$C_e$  ; Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/ml)

Çizelge 5.19  $20^\circ C$ 'deki pH-konsantrasyon değerleri ( $C_0 = 5 \times 10^{-4} M$ )

pH	$C_0$	$C_e$	% A
2	0,1473	0,000793	0,996157
3,5	0,1474	0,005749	0,972148
5	0,1472	0,110808	0,462617
6,5	0,1475	0,121711	0,410316
8	0,1473	0,124684	0,395617



Şekil 5.20 pH-% A grafiği

pH'nin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için pH 2-8 arasında çalışılmış ve asidik ortamda gerçekleşen adsorpsiyon işleminin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.  $C_0=5 \times 10^{-4} \text{M}$  için  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de pH=2 'de adsorpsiyon verimi % 99,6 olarak gözlenmiştir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminde düşüş gözlenmiştir (Şekil 5.14). Çiçek (2007) ve Nemr (2008) yaptıkları çalışmada benzer şekilde düşük pH'larda adsorpsiyon veriminin arttığını gözlemlemişlerdir.

### 1.19 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği için pseudo eşitliklerinden faydalanılmıştır. I. dereceden pseudo eşitliğinin uygulanabilmesi için  $\ln(q_e - q_t)$  değerleri hesaplanmıştır. Zamana karşı grafik çizilmiş ve sabitler hesaplanmıştır.

Çizelge 5.20 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki q değerleri ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

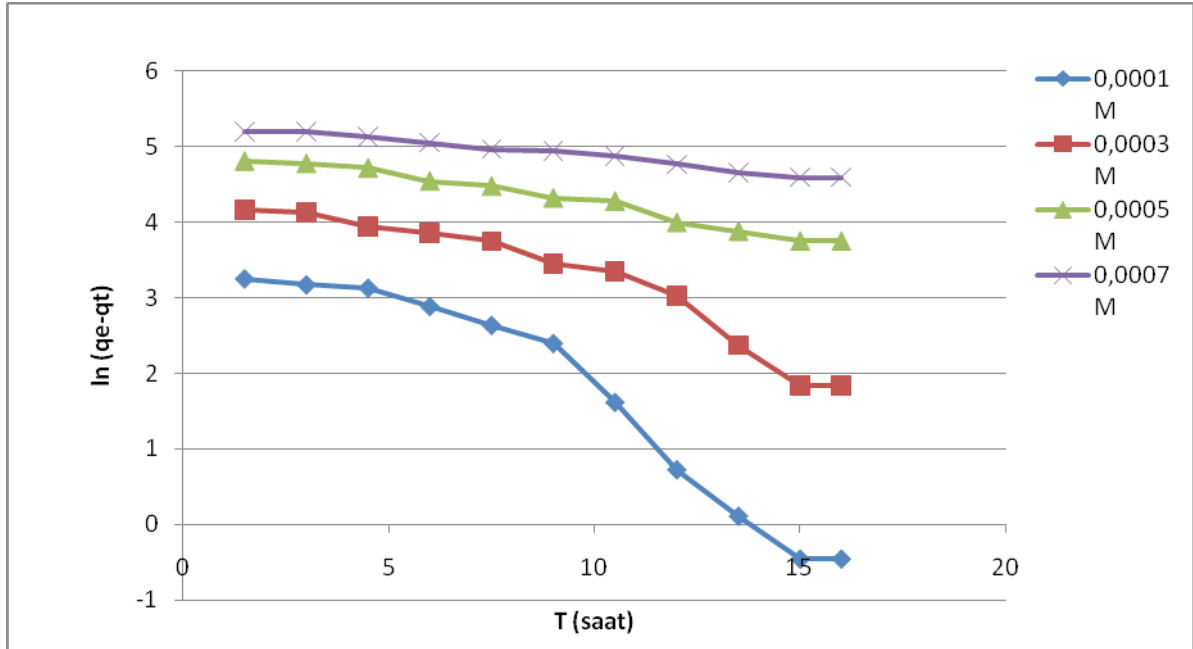
t (saat)	q değerleri			
	0,0001	0,0003	0,0005	0,0007
1,5	0,9554	1,4788	2,011	2,5254
3	3,9288	4,4522	6,9577	4,5077
4,5	4,9200	15,3546	13,8956	16,4012

6	9,8756	19,3191	31,736	28,2948
7,5	13,8401	24,2748	37,6828	41,1795
9	16,8135	35,1772	50,5675	44,1529
10,5	22,7603	38,1506	53,5409	53,073
12	25,7337	46,0796	71,3812	66,9489
13,5	27,7160	55,9909	77,328	79,8336
15	38,7071	69,8668	83,2748	85,7005
16	38,7071	69,8668	83,2748	85,7005

Çizelge 5.21 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki  $\ln(q_e - q_t)$  değerleri (20 °C)

t (saat)	$\ln(q_e - q_t)$ değerleri			
	0,0001	0,0003	0,0005	0,0007
1,5	3,2901	4,1778	4,8178	5,2050
3	3,1727	4,1311	4,7770	5,1940
4,5	3,1303	3,9386	4,7168	5,1257
6	2,8862	3,8582	4,5429	5,0525
7,5	2,6362	3,7477	4,4775	4,9665
9	2,3967	3,4507	4,3193	4,9455
10,5	1,6173	3,3516	4,2789	4,8800
12	0,7258	3,0263	3,9949	4,7686
13,5	-0,1112	2,3711	3,8789	4,6527

15	-0,4563	1,8360	3,7477	4,5951
16	-0,4563	1,8360	3,7477	4,5951



Şekil 5.21 Farklı başlangıç konsantrasyonları için I. derece pseudo grafiği

Şekil 5.15 'deki grafiğin eğiminden  $k_1$  değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla 0,0001 M için ;  $k_1 = -0,2918$ , 0,0003 M için ;  $k_1 = -0,1692$ , 0,0005 M için ;  $k_1 = -0,0815$ , 0,0007 M için ;  $k_1 = -0,0460$ , olarak bulunmuştur. Eşitlikler ise ;

$$y = -0,2918x + 4,3413 \quad (0,0001 \text{ M}) \quad (5.5)$$

$$y = -0,1692x + 4,7618 \quad (0,0003 \text{ M}) \quad (5.6)$$

$$y = -0,0815x + 5,0289 \quad (0,0005 \text{ M}) \quad (5.7)$$

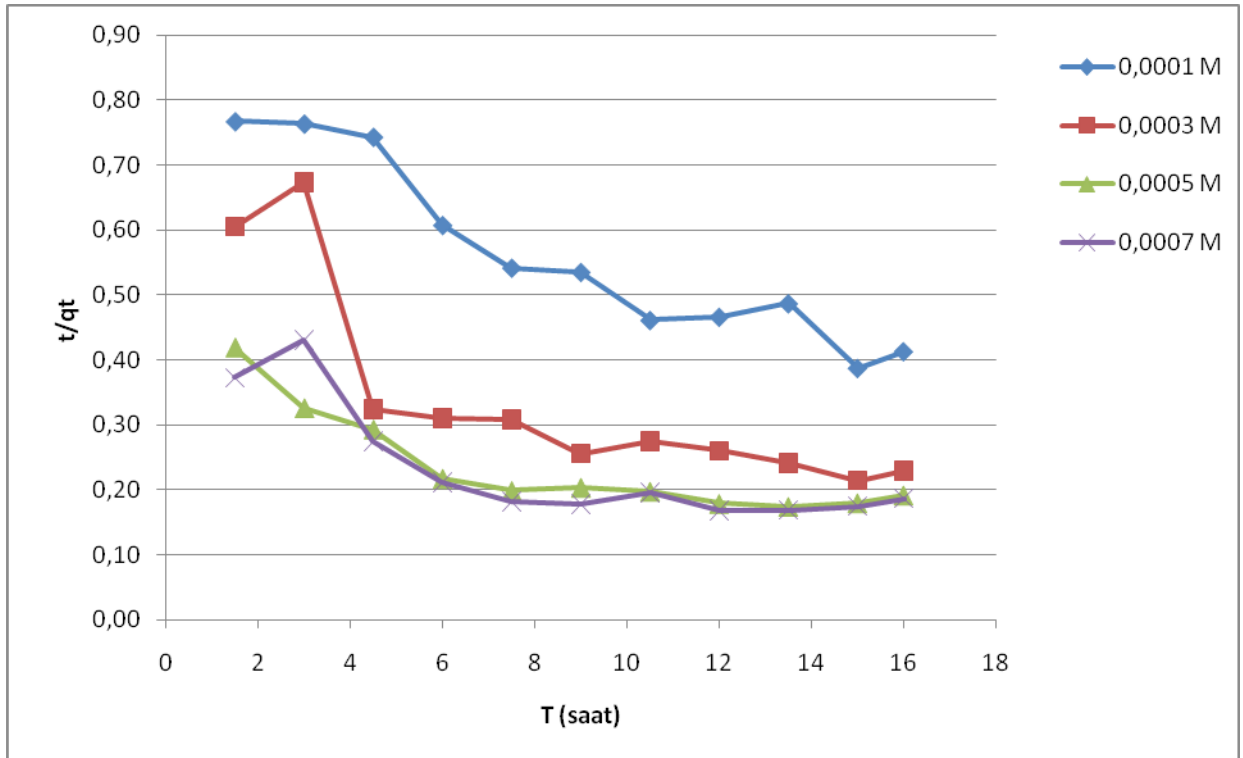
$$y = -0,046x + 5,3188 \quad (0,0007 \text{ M}) \quad (5.8)$$

olarak bulunmuştur.

II. dereceden pseudo eşitliği için öncelikle  $t/q_t$  değerleri hesaplanmıştır. Zamana karşı grafik çizilerek  $k_2$  sabiti ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir.

Çizelge 5.22 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki  $t/q_t$  değerleri (20°C)

t (saat)	t/qt değerleri			
	0,0001	0,0003	0,0005	0,0007
1,5	0,7671	0,6051	0,4982	0,3726
3	0,7636	0,6738	0,6655	0,4312
4,5	0,9146	0,3238	0,2931	0,2744
6	0,6076	0,3106	0,1891	0,2121
7,5	0,5419	0,3090	0,1990	0,1821
9	0,5353	0,2558	0,2038	0,1780
10,5	0,4613	0,2752	0,1978	0,1961
12	0,4663	0,2604	0,1792	0,1681
13,5	0,4871	0,2411	0,1746	0,1691
15	0,3875	0,2147	0,1801	0,1750
16	0,4134	0,2290	0,1921	0,1867



Şekil 5.22 Farklı başlangıç konsantrasyonlar için II. dereceden pseudo grafiği

Şekil 5.16 'daki grafiğin eğiminden  $k_2$  değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla 0,0001 M için ;  $k_2 = -0,0272$ , 0,0003 M için ;  $k_2 = -0,04254$ , 0,0005 M için ;  $k_2 = -0,0133$ , 0,0007 M için ;  $k_2 = -0,0145$  , olarak bulunmuştur. Eşitlikler ise ;

$$y = -0,0272x + 0,8048 \text{ (0,0001 M)} \quad (5.9)$$

$$y = -0,0254x + 0,5635 \text{ (0,0003 M)} \quad (5.10)$$

$$y = -0,0133x + 0,3539 \text{ (0,0005 M)} \quad (5.11)$$

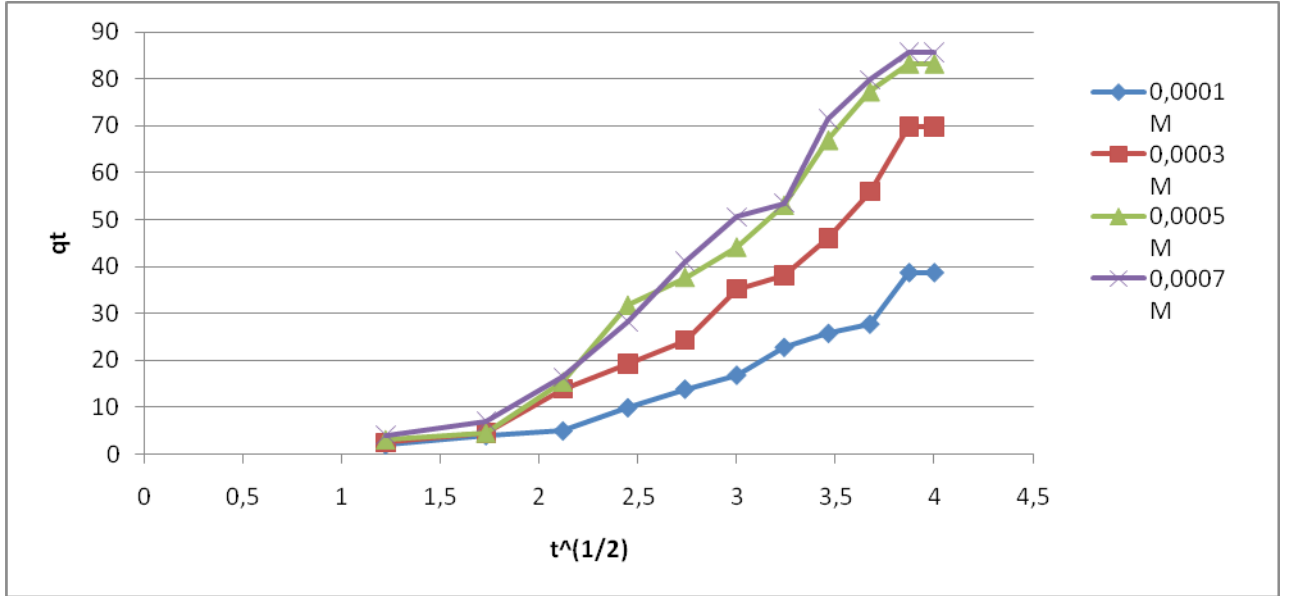
$$y = -0,0145x + 0,3616 \text{ (0,0007 M)} \quad (5.12)$$

olarak bulunmuştur.

Difüzyon mekanizmasının açığa kavuşması için Morris-Weber eşitliği olarak da bilinen partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Bu modeli uygulamak için  $t^{1/2}$  değerleri hesaplanmış ve  $q_t$  değerleri kullanılarak grafik çizilmiştir.

Çizelge 5.23 Farklı başlangıç konsantrasyonlardaki  $t^{1/2}$  -  $q_t$  değerleri (20 °C)

t (saat)	$t^{1/2}$	$q_t$ değerleri			
		0,0001	0,0003	0,0005	0,0007
1,5	1,22	0,9554	1,4788	1,0110	2,5254
3	1,73	3,9288	4,4522	9,9311	4,5077
4,5	2,12	4,9200	15,3546	13,8956	16,4012
6	2,45	9,8756	19,3191	31,7360	28,2948
7,5	2,74	13,8401	24,2748	37,6828	41,1795
9	3,00	16,8135	35,1772	50,5675	44,1529
10,5	3,24	22,7603	38,1506	53,5409	53,0730
12	3,46	25,7337	46,0796	71,3812	66,9489
13,5	3,67	27,7160	55,9909	75,3457	79,8336
15	3,87	28,7071	69,8668	83,2748	94,7005



Şekil 5.23 Farklı başlangıç konsantrasyonları için partikül içi difüzyon modeli grafiği

Partikül içi difüzyon modeli için çizilen grafiğin eğiminden  $k$  değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla 0,0001 M için ;  $k_i = 13,961$ , 0,0003M için ;  $k_i = 25,763$ , 0,0005 M için ;  $k_i = 32,648$ , 0,0007 M için ;  $k_i = 33,464$ , olarak bulunmuştur. Eşitlikler ise ;

$$y = 13,961x - 21,371 \text{ (0,0001 M)} \quad (5.13)$$

$$y = 25,763x - 39,312 \text{ (0,0003 M)} \quad (5.14)$$

$$y = 32,648x - 48,059 \text{ (0,0005 M)} \quad (5.15)$$

$$y = 33,464x - 48,285 \text{ (0,0007 M)} \quad (5.16)$$

olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.24 Adsorpsiyon kinetiğine ait farklı sıcaklıklardaki parametreler ve korelasyon katsayıları

<b>I. Dereceden Pseudo Eşitliği</b>				
<b>Parametreler</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0007</b>
<b><math>k_1</math></b>	-0,2918	-0,1692	-0,0815	-0,0460
<b><math>R^2</math></b>	0,9227	0,9087	0,9771	0,9802
<b>II. Dereceden Pseudo Eşitliği</b>				

$k_2$	-0,0272	-0,0254	-0,0133	-0,0145
$R^2$	0,9056	0,6469	0,7008	0,6221
<b>Partikül İçi Difüzyon Modeli</b>				
$k_i$	13,961	25,763	32,648	33,464
$c$	-21,371	-39,312	-48,059	-48,285
$R^2$	0,9171	0,9377	0,9669	0,9668

Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 1. ve 2. derece pseudo denklikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan sistemin II. dereceden kinetik ile geliştiği gözlenmiştir. Ofomaja (2007) yaptığı deneysel çalışmadaki kinetik veriler benzer şekilde sonuçlanmıştır. Ioannidou ve arkadaşları (2010)'da BP (bromopropylate) adsorpsiyonunun deneysel sonuçlarında 2. dereceden pseudo kinetik modeli uygunluğu gözlenmiştir. Salman ve Hameed (2010) 2,4-D ve karbofuran pestisiti ile yaptıkları çalışmada en uygun sonucu ikinci dereceden pseudo kinetik model için bulmuşlardır. Partikül için difüzyon modelinin ise adsorpsiyon için önemli sonuç verdiği görülmüştür.

### 1.20 Termodinamik Hesaplar

PCNB nin aktif karbon ile adsorpsiyonuna ait termodinamik değerler hesaplanmıştır. Bunun için 5.17, 5.18 'daki formüllerden faydalanılmıştır.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5.17)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5.18)$$

$$\ln K_c = (\Delta S/R) - [\Delta H/(R.T)] \quad (5.19)$$

$$K = C_{ad}/(1 - C_{ad}) \quad (5.20)$$

$\Delta G$  : Gibbs serbest enerji değişimi (Cal/mol)       $\Delta H$  : Entalpi değişimi (Cal/mol)

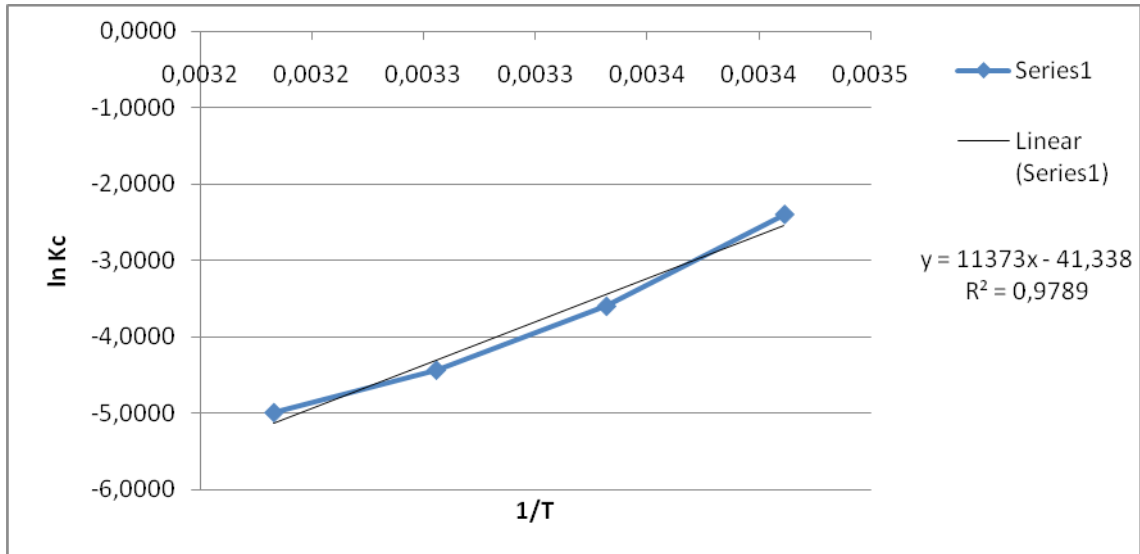
$\Delta S$  : Entropi değişimi (Cal/mol.K)      R: İdeal gaz sabiti (1,987 Cal/mol.K)

T : Sıcaklık (K)       $K_c$  : Denge sabiti

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

Çizelge 5.25 Farklı sıcaklıklar için  $\ln K$  değerleri

Cad(mg/ml)	T (K)	1/T	K <sub>c</sub>	ln K <sub>c</sub>
0,0833	293,15	0,0034	0,0908	-2,3987
0,0266	300,15	0,0033	0,0273	-3,6012
0,0117	307,15	0,0033	0,0118	-4,4367
0,0067	314,15	0,0032	0,0068	-4,9928



Şekil 5.24 ln K<sub>c</sub>– 1/T grafiği (R<sup>2</sup> = 97,89)

Çizilen grafiğin eğiminden  $\Delta H$  değeri -22598,15 cal/mol bulunmuştur. Gibbs serbest enerji değerleri ise şöyle bulunmuştur; 20°C için 1397,19 cal/mol, 27°C için 2147,75 cal/mol, 34°C için 2707,72 cal/mol, 41°C için 3116,58 cal/mol değerindedir. Yapılan çalışmada entalpi değişimi negatif, her bir sıcaklık değeri içinse Gibbs serbest enerji değerleri pozitif çıkmıştır. Bu sonuçlara göre adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediği söylenebilir.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kızılçamdan elde edilen aktif karbon ile pentakloronitrobenzen (PCNB)'nin iyonik adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi 16 saat olarak belirlenmiştir.

Çalışmada sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 5.1). Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiş, konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon veriminin 20°C ve pH=6'da arttığı gözlenmiştir. Düşük konsantrasyon şartlarında pestisit moleküllerinin hareket durumlarının yüksek derişimlere göre sorun olduğu söylenebilir. Yüksek derişimlerde ise adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir ve böylece pestisit moleküllerinin aktivitelerinin artmış olduğu söylenebilir.

pH'nın adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için pH 2-8 arasında çalışılmış ve asidik ortamda gerçekleşen adsorpsiyon işleminin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminde düşüş gözlenmiştir (Şekil 5.14).

Denge verilerine Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi uygulanmıştır. İzoterm eğrilerinden elde edilen sonuçlara bakıldığında adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışıyla azaldığı görülmüştür (Çizelge 5.9). İzoterm eğrilerine ait korelasyon katsayılarından denge verilerini Temkin izoterminin daha iyi temsil ettiği görülmektedir.

Giles sınıflandırmasından tüm çalışılan sıcaklıklar için izoterm eğrilerinin L tipi izotermine uyduğu görülmüştür.

Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla 1. ve 2. derece pseudo denklikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan sistemin II. dereceden kinetik ile geliştiği gözlenmiştir. Partikül için difüzyon modelinin ise adsorpsiyon için önemli sonuç verdiği görülmüştür.

Yapılan termodinamik hesaplar sonucunda  $\Delta H$  değeri negatif olarak bulunmuştur.  $\Delta G$  değerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini dışarıdan bir enerjiye ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bu enerjinin deneysel çalışma sırasında karıştırma işleminin uygulanmasıyla karşılandığı söylenebilir.

Sonuç olarak kızılçamdan elde edilen aktif karbonun düşük maliyeti ve verimi ile pestisit gideriminde uygun olduğu görülmektedir. Fakat ticari aktif karbonlara nazaran

veriminin düşük olduğu gözlenmektedir.

Bu çalışma sonucunda ileriki çalışmalara öneri olarak farklı parametrelerde (pH, karıştırma süresi, sıcaklık vb.) çalışılması denenebilir. Bunun yanında farklı sentetik karbonlar adsorban olarak kullanılarak deneysel çalışmalar yapılabilir. Ayrıca pilot ölçekli arıtma tesisi kurularak adsorpsiyonun pestisit ile giderimine yönelik inceleme yapılabilir.

## **KAYNAKLAR**

Ackermann, H., Carbone, L. ve Kuchar, E., (1963), ‘‘Modifications to the Spectrophotometric Analysis Of PCNB (Terraclor) in Soil and Crops’’ , Olin Research Center, Olin Mathieson Chemical Corp, 11(4): 297-300.

Ahmaruzzaman, M., (2008), ‘‘Adsorption of Phenolic Compound on Low-Cost Adsorbents:A Review’’ , Advances in Colloid and Interface Science, 143: 48-67.

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, P., (2007), ‘‘Meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının tayininde gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile çoklu kalıntı analiz yönteminin geliştirilmesi’’, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

Aksu, Z ve Akpınar, D., (2001), ‘‘Competitive Biosorption of Phenol and Chromium(VI) from Binary Mixtures onto Dried Anaerobic Activated Sludge’’, Biochemical Engineering Journal, 7:183-193.

Aksu, Z. ve Yener, J., (2001), ‘‘A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono Chlorinated Phenols onto Various Sorbents’’, Waste Management, 21: 695-702.

Aksu, Z. ve Tunç, Ö., (2005), ‘‘Adsorption of Biosorption for Penicillin G Removal: Comparison with Activated Carbon’’, 40: 831-847.

Amin, N. K., (2009), ‘‘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, 15;165(1-3): 52-62.

Anonymous, (2003), ‘‘European agchem market declines’’, Agrow, 416: 9.

Arena, J., M., R., R., Mazzoco, R., R., (2010) ‘‘Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol Onto Black Stone Cherries Prepared by Chemical Activation’’, Journal of Hazardous Materials, 180: 656-661.

Atasoy, A. ve D., Rastgeldi, C., (2006), ‘‘Şanlıurfa’da Pestisit Kullanımı’’, GAP V. Mühendislik Kongresi Bildiriler Kitabı, 26-28.

Ayrancı, E. ve Hoda, N., (2005), ‘‘Adsorpsiyon Kinetics and isoterms of Pesticides on to Activated Carbon-Cloth’’, Chemosphere, 60 (11): 1600-1607.

Başbuğ, M., (2008), ‘‘Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta.

Başbüyük, M ve Forster, C.F., (1997), ‘‘An Examination of the Treatability of a Simulated Textile Wastewater Containing Maxilon Red BL-N’’, Process Biochemistry,

32(6): 523-527.

Başıbüyük, M, Forster, C. F., (2003), "An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System", *Process Biochem.*, 38: 1311-1316.

Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S., (2006), "Adsorption of Acid Dye onto Organobentonite", *Journal of Hazardous Materials*, B128: 138–144.

Bayat, B., (2002), "Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I.The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II)", *Journal of Hazardous Materials*, 95: 251-273.

Bulut, E., Özacar, M. ve Sengil, . A., (2008), "Adsorption of Malachite Green onto Bentonite: Equilibrium and Kinetic Studies and Process Design", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3):234-246.

Büyüksönmez, F., Rynk, R., Hess, T., F., Bechinski, E., (1999), "Occurance, Degradation and Fate of Pesticides During Composting", *Compost Science and Utilization*, Vol.7, 66-82.

Chaudry, Q., Schrder, P., Werk-Reichhart, D., Grajek, W. ve Marecik, R., (2002), "Prospects and Limitations of Phytoremediation for the Removal of Persistent Pesticides in the Environment " *Environ Sci & Pollut Res*, 9 (1): 4- 17.

Chiou, M. S., (2002), "Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads", *Chemosphere*, 50: 1095-1105.

Chiron, S., Alba, F.A., Rodriguez, A. ve Calvo, E.G., (2000). Review Paper, Pesticide Chemical Oxidation: State of the Art, *Water Research*, 34, 2, 366-377

Chu, H. C. ve Chen, K. M., (2002), "Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass" *Process Bio.*, 37: 595- 600.

Çiçek, F., Özer, D., Özer, A. ve Özer, A., (2007), "Low Cost Removal of Reactive Dyes Using Wheat Bran", *Journal Hazardous Materials*, 146: 408-416.

Dabrowski, A., (2001), "Adsorption From Theory to Practise", *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224

Dakikiy, M., Khamis, M., Manassra, A. ve Mereb, M., (2002), "Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents", *Advances in Environ. Res.*, 6: 533-540.

Delaplane, K., S., (1996), "Pesticide usage in the United States : Benefits, Risks and Trends", *Cooperative Extension Service, The University of Georgia, Athens, Georgia.*

Delen, N., Tosun, N., Toros, S. , Öztürk, S. , Yücel, A. ve Çalı, S., (1995) ‘‘Tarım ilaçları kullanımı ve Üretimi’’, Türkiye Ziraat Mühendisliği IV. Teknik Kongresi, T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları, (26), 1015-1028.

Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C. ve Burçak, A., (2008) ‘‘Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları’’, Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre. ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, Ankara.

Dığrak, M. ve Özçelik, S. (1998), ‘‘Effect of Some Pesticides on Soil Microorganisms’’, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 60: 916-922.

Durmuşoğlu, E., Tirkaki, O. ve Canhilal, R., (2010), ‘Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları’, TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, 11-15 Ocak 2010, Ankara, Bildiriler Kitabı-2, 589-607.

Faur, C., Cougnaud, A., Dreyfus, G. ve Le Cloirec, P., (2008), ‘‘ Modelling the Breakthrough of Activated Carbon Filters by Pesticides in Surface Waters with Static and Recurrent Neural Networks’’, Chemical Engineering Journal, (145): 7–15.

Foo, K., Y. ve Hameed, B., H., (2009), ‘‘ Detoxification of Pesticide Waste via Activated Carbon Adsorption Process’’, Journal of Hazardous Materials, (175): 1–11.

Galt, R. E., (2008), ‘‘Beyond the Circle of Poison: Significant Shifts in the Global Pesticide Complex, 1976–2008’’, Global Environmental Change, 18 (4): 786-799.

Göde, F., (2002), ‘‘Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması’’, Doktora Tezi , S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, , 119s, Konya.

Güneş, Y. ve Talınlı, İ., (2007), ‘‘Pestisit Endüstrisi Zararlı Atıklarının Arıtılmasında İnhibisyon’’, Su Kirlenmesi Kontrolü, İTÜ Dergisi, (17): 79-86.

Harrison, S., A., (1990), ‘The Fate of Pesticides in the Enviroment’’, Agrichemical Fact Sheet 8, Penn State Cooperative Extentions, 1-4.

Hameed, B. H., Ahmad, A. A. ve Aziz, N., (2007),’’ Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Of Acid Dye Adsorption on Activated Palm Ash.’’, Chemical Engineering Journal, 133: 195–203.

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.

Hameed, B., H., Salman, J., M. ve Ahmad, A., L., (2010), ‘‘Adsorption Isotherm and Kinetic Modeling of 2,4-D Pesticide on Activated Carbon Derived from Date Stones’’, Journal of Hazardous Materials, (163): 121–126.

Ho, Y.S. ve McKay, G., (1999), ‘‘Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes’’, *Process Biochem.*, 34: 451-465.

Ho, Y.S. ve Wang, C.C., (2004), ‘‘Pseudo-isotherms for the Sorption of Cadmium ion onto Tree Fern’’, *Process Biochemistry*, 39, 759-763.

Hu, J., Aizawa, T. ve Ooku, Y., (1997), ‘‘ Adsorptive Characteristics of Ionogenic Aromatic Pesticides in Water on Powdered Activated Carbon’’ *Wat. Res.*, 32(9), 2593-2600.

Ioannidou, O., A., Zabaniotou, A. A., Stavropoulos, G. G., Islam, Md., A. ve Albanis, T., A., (2010), ‘Preparation of Activated Carbons from Agricultural Residues for Pesticide Adsorption’, *Chemosph* 80 (11): 1328-36.

Juhász, A., Smith, E., Smith, J. ve Naidu, R., (2002), ‘‘Biosorption of Organochlorine Pesticides Using Fungal Biomass’’, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 29, 163-169.

Jusoh, A., Hartini, W. J. H., Noraini, A ve Endut, A., (2010), ‘‘ Study on the Removal of Pesticide in Agricultural Runoff by Granular Activated Carbon’’, *Bioresource Technology*, 10, 10-16.

Kabaş, N., G., (2007), ‘‘ Modifiye Edilmiş Pomza ile Ağır Metal Uzaklaştırılması’’, *Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.*

Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yucer, A., Başbüyük, M. ve Forster, C. F., (2003), ‘‘Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*)’’, *Process Biochem.*, 39(2): 179-183.

Kolankaya, D., (2006), ‘‘ Organochlorine Pesticide Residues and Their Toxic Effects on the Environment and Organisms in Turkey’’, *Intern. J. Environ. Anal. Chem*, Vol. 86, Nos. 1–2, 147–160.

Kutsal T., (1995), ‘‘Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesinde Aljinat ve Aljinat-Mikroorganizma Sistemlerinin Dolgulu Kolon Reaktörlerde Kullanılması’’. *Tübitak, Ktçag-63 no’lu Proje Raporu, Ankara.*

Lievremont, D., Seigle-murandi, F. ve Benoit-guyod, J., (1998), ‘Removal of PCNB from Aqueous Solution by a Fungal Adsorption Process’, *Water Research, Elsevier*, Volume 32(12), pp. 3601-3606(6)

Lin C. and Liu H., (2000), ‘‘Adsorption in a Centrifuged Field: Basic Dye Adsorption by Activated Carbon’’, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 161-167.

Lorbeer, J. W., N. Delen ve N. Tosun, (2001), ‘‘Chemical Control. in: Maloy, O. C. and Murray, T. D., eds.’’, *Encyclopedia of Plant Pathology*, John Wiley and Sons, Inc., 2, 199-203.

McKay, G., (1995), ‘‘Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from

Wastewaters'', CRC Press, Kowloon, Hong Kong

McKay, G., (1996), ''Use of Adsorbents for the Removal of Pollutions from Wastewater'', CRC Press, New York, 186s.

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.

Metcalf and Eddy, (2003), ''Wastewater Engineering: Treatment and Reuse'', George Tchobanoglous, Franklin L. Burton (Editor), H. David Stensel, New York, McGraw-Hill Pub., 1819s.

Nemr, A., E., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A. ve Khaled, A., (2009), ''Removal of Direct Blue-86 from Aqueous Solution by New Activated Carbon Developed from Orange Peel'', Journal of Hazardous Materials, 161, 102-110.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Ander Meeren, P. ve Verstraete, W., (2003), ''Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash'', Chemosphere, 53: 655-665.

Ölmez, T., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O., (2003), ''Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon İle Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi'' Su Kirliliği Kontrolü Dergisi, 13(1), 19-24.

Özcan, A.S. ve Özcan, A., (2004), ''Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite. Journal of Colloid and Interface Science'', (276): 39-46.

Özer, A., (1995), ''Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizobus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kütle Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi'', Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 296 s.

Özer, A., (2004),'' Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları '', Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Mersin.

Özgen, Ö., (2004), ''Asetaminofen Adsorpsiyonu'', Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Özmen, Y., Aygören, E., Dursun H. Y., Karaca, S., Kismir, A. ve Türkmen, Z., (2006), İSO Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Tarım İlaçları Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

Öztürk, S., (1997) Tarım ilaçları, 2. Baskı, Ak Basımevi, 127-132, İstanbul.

Öztürkmen, Ö., (2005), ''Pestisitlerin *Algaligenes Denitrificans* ve *Algaligenes Xylooxidans* ile Mikrobiyal Bozunmasının Spektrofotometrik Tespiti'', Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Robinson, T., Chadran, B. ve Nigam, P., (2002), ‘‘ Removal of Dyes from a Syntetic Textile Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw’’, *Water Res.*, 36: 2824-2830.

Rong, L. Zheng J., Bin, N. Chen, K. Yang, X. Li, S. ve Jiang, J. (2010), ‘‘ Biodegradation of Pentachloronitrobenzene by *Labrys Portucalensis* Pcnb-21 Isolated from Polluted Soil’’, 21(1): 31–36.

Ofomaja, A., E., (2008), ‘‘Kinetic Study and Sorption Mechanism of Methylene Blue and Methyl Violet onto Monsonia Wood Sawdust’’, *Chemical Engineering Journal*, 143, 84-95.

Ourania, A., I., Anastasia, A. Z., George, G. S., Azharul, I. ve Triantafyllos, A., A., (2010), ‘‘Preparation of Activated Carbons from Agricultural Residues for Pesticide Adsorption’’, *Chemosphere*, (80), 1328–1336.

Salman, J. M. ve Hameed, B. H., (2010), ‘‘ Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto Granular Activated Carbon’’, (256): 129–135.

Savcı, S., (2005), ‘‘Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Sawyer, C. N. ve McCarty, P. L., (1978), ‘‘Chemistry for Environmental Engineering’’ Mc Graw Hill Inc., Singapore, 519s.

Shaw, G., Scott, L. K. ve Kinnersley, R. P., (2007), ‘‘Sorption of Cesium, Iodine and Sulphur in Solution to the Adaxial Leaf Surface of Broad Bean’’, *Enviromental and Experimental Botany*, 59, 361-370.

Shen, J., Zhong, C., Xu, Z., Li, X. ve Xu, B., (2008), ‘‘ Kinetics and Mechanism of Degradation of p-Chloronitrobenzene in Water by Ozonation’’, *Journal of Hazardous Materials*, (152): 1325–1331.

Smith, J.M., (1981), ‘‘Chemical Engineering Kinetics’’, Mc Graw-Hill International Book London.

Sözüdoğru, S., (1992), ‘‘Farklı İki Toprakta Ekstrakte Edilen Organik Madde Fraksiyonlarının Atrazin ve Imazaquin Pestisitleri ile Adsorpsiyon İlişkileri Üzerine Bir Çalışma’’, Doktora Tezi, Toprak Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Şahan, A., (2007), ‘‘Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Temkin, M. ve Pyzhev, V., (1940) ,‘Kinetics of the Synthesis of Ammonia on Promoted Iron Catalysts’, *Chem. Abs.*, (34): 6510-6512.

Tiryaki, O., (2010), ‘‘Pestisit Kalıntı Analizlerinde Örnek İşleme, Ekstraksiyon, Cleanup ve Kromatografik İşlemlerin Ölçüm Belirsizliği Değerlendirmeleri’’, U.Ü Ziraat Fakültesi Dergisi, (24): 55-69.

Tu, M., Hurd, C ve Randoll, J. M., (2001), ‘‘Weed Control Methods: Tools and Techniques for Use in Natural Areas, Chapter 7(A):1-10.

Turabi, M. S., (2004), ‘‘Türkiye Cumhuriyeti’nde Tarımsal İlaç, Tescil ve Ruhsat Sistemi’’, Tarımsal İlaçlar ve Organik Tarım Konferansı, KTMMOB-ZMO, Kıbrıs.

Vremont, D., L., Seigle-Murandi, F. ve Benoit-Guyod, J., (1998), ‘‘ Removal of PCNB from Aqueous Solution by a Fungal Adsorption Process’’, Wat. Res. Vol. 32, No. 12, 3601±3606.

Vural, N., (1984), ‘‘Toksikoloji’’, A. Ü. Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Toksikoloji, Ankara.

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

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

Yılmaz, E. ve Alagöz, Z., (2008), ‘‘Topraklarda Kolloid Pestisit İlişkisi’’, GOÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 25(2): 69-78.

Yücel, Ü. (2007), Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri, Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, Ders notları, Ankara.

Wang, R., Z. ve Oliveira, R. G., (2003) ‘‘ Adsorption Refrigeration an Efficient Way to Make Good Use of Waste Heat and Solar Energy’’, Progress in Energy and Combustion Science, 32: 424–458.

Wong, J.W., Webster, M.G., Halverson, C.A., Hengel, M.J., Ngim, K.K. ve Ebeler, S.E., (2003), ‘Multiresidue Pesticide Analysis in Wines by Solid-Phase Extraction and Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometric Detection with Selective Ion Monitoring’, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (5), 1148-1161.

## İNTERNET KAYNAKLARI

[1] [www.kimyaevi.org](http://www.kimyaevi.org)

[2] [www.kimyaturk.net](http://www.kimyaturk.net)

[3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Pentachloronitrobenzene>

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

[5] <http://www.scribd.com/search?query=pestisit>

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 04/07/1985

Doğum yeri Lüleburgaz/KIRKLARELİ

Lise 1999-2003 Lüleburgaz Y.D.A. Lisesi

Lisans 1 2003-2008 Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık  
Fakültesi Kimya Müh. Bölümü

Lisans 2 2007-Devam Ediyor Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi  
İşletme Bölümü

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

**Çalıştığı Kurum**

2010-Devam Ediyor Deva Holding