

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AKTİF KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN MYCLOBUTANİL
TARIM İLACININ ADSORPSİYONU**

Fatma OKUŞ

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

ANKARA

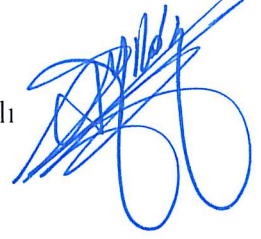
2018

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Fatma OKUŞ tarafından hazırlanan ‘**Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Myclobutanil Tarım İlacının Adsorpsiyonu**’ adlı tez çalışması 15/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Atila YILDIZ
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Atila YILDIZ
Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Afiye GÜVENÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

15/01/2018



Fatma OKUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AKTİF KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN MYCLOBUTANİL TARIM İLACININ ADSORPSİYONU

Fatma OKUŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Atila YILDIZ

Yapılan çalışmada tarımsal üretimde verimin artırılması ve hastalıkların engellenmesi için kullanılan triazol grubu pestisitlerden bir fungusit olan myclobutanil etken maddesinin sulu çözeltilerden giderimi adsorpsiyon yöntemi ile araştırılmıştır. Adsorbent olarak yüksek oranda giderim sağladığı bilinen ticari aktif karbon kullanılmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri olan pH değerleri esas alınarak çalışma yapılmıştır. Bunun için asidik ve bazik pH'larda (pH=3 ve pH=10) adsorpsiyon parametreleri ayrı ayrı çalışılmış ve karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyumlu olduğu belirlenmiş termodinamik hesaplamalardan adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiği anlaşılmıştır. Ayrıca kinetik çalışmalar sonunda adsorpsiyonun yalancı ikinci derece hız modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Deney sonunda elde edilen veriler ve hesaplamalardan elde edilen parametreler yorumlanarak önerilerde bulunulmuştur.

Ocak 2018, 92 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, tarım ilaçları, aktif karbon, adsorpsiyon, myclobutanil

ABSTRACT

Master Thesis

MYCLOBUTANİL PESTİCİDE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED CARBON

Fatma OKUŞ

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biology

Supervisor: Prof. Dr. Atila YILDIZ

In this thesis report one of the triazole group fungicide active ingredient myclobutanil which is generally used for increase the agricultural yield and keep the product from diseases, was investigated for removal from aqueous solutions. Adsorption method has been choosen for treatment. Commercial activated carbon was used as adsorbent because it is known with highly removal capacity. Work was done on the basis of pH which is the most important parameter that affects adsorption mechanism. On this purpose acidic and alkaline pH values (pH=3 and pH=10) was worked separately and compared. It has been determined that adsorption is compatible with Langmuir isotherm. It has been understood from the thermodynamic calculations that adsorption occurs spontaneously and exothermically. In addition, kinetic studies have shown that adsorption is compatible with the pseudo second-order velocity model. The data obtained at the end of the experiment and the parameters obtained from the calculations were interpreted and suggested.

January 2018, 92 pages

Key Words: Adsorption, pesticides, activated carbon, adsorption, myclobutanil

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezimin hazırlığında benden hiçbir yardımı esirgemeyen, tecrübeleriyle bana destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Atila YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı) sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Kendi öğrencisiymişim gibi benimle ilgilenen konuyu kavramamı sağlayan hocam Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a teşekkür ederim.

Hayatımın neşe kaynağı iki küçük meleğim Rana Sare Gül OKUŞ, Feryal Gaye OKUŞ'a ve varlığından güç aldığım eşim Salih OKUŞ'a, annem Rahime GÜNAYDIN ve babam Halil GÜNAYDIN'a yanımda oldukları ve tüm destekleri için şükranlarımı sunuyorum.

Fatma OKUŞ
Ankara, Ocak 2018

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Atıksu Arıtımının Kısa Tarihi	3
2.2 Adsorpsiyon	5
2.3 Adsorpsiyon Teorisi	7
2.3.1 Fiziksel adsorpsiyon	7
2.3.2 Kimyasal adsorpsiyon	8
2.3.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	8
2.3.4 İyon değişim adsorpsiyonu	9
2.4 Adsorpsiyon Kinetiği	9
2.4.1 Yalancı birinci derece	11
2.4.2 Yalancı ikinci derece	12
2.5 Adsorpsiyon Termodinamiği	13
2.6 Denge	16
2.7 İzotermeler.....	16
2.7.1 Langmuir Teorisi ve izotermi	17
2.7.2 Freundlich Teorisi ve İzotermi	19
2.8 Ülkemizde Pestisit Kullanımı ve Myclobutanil	20
2.9 Aktif Karbon Genel Özellikleri	27
2.10 Kaynak Özetleri	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	32
3.1 Materyaller	32
3.1.1 Myclobutanil.....	32
3.1.2 Aktif karbon	32
3.2 Kalibrasyon Grafiklerinin Çizilmesi	32

3.3 Denge Süresinin Belirlenmesi.....	33
3.4 Yüzde Giderim Değerlerinin Hesaplanması.....	33
3.5 İzoterm Modelinin Belirlenmesi	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1 Kalibrasyon Grafikleri	35
4.2 Denge Süresinin Belirlenmesi.....	36
4.3 Yüzde Giderim Değerleri	43
4.4 Adsorpsiyon İzotermi.....	43
4.5 İzoterm Modelinin Belirlenmesi	48
4.5.1 Langmuir izotermi.....	49
4.5.2 Freundlich izotermi.....	52
4.6 Termodinamik Hesaplamalar	56
4.7 Adsorpsiyon Kinetiği	58
5. SONUÇ.....	62
KAYNAKLAR	64
EKLER.....	77
EK 1 Myclobutanil -MATERIAL SAFETY DATA SHEET	78
EK 2 pH=3 çözeltilerinde denge zamanı belirlemek için yapılan deneyin derişim değerleri	86
EK 3 pH=10 çözeltilerinde denge zamanı belirlemek için yapılan deneyin derişim değerleri	87
EK 4 pH=3 için çizilen İzoterm ve Langmuir denklemi için hesaplanan deneysel veriler.....	88
EK 5 pH=10 için çizilen İzoterm ve Langmuir denklemi için hesaplanan deneysel veriler.....	89
EK 6 pH=3 için çizilen Freundlich denklemi için hesaplanan deneysel veriler.	90
EK 7 pH=10 için çizilen Freundlich denklemi için hesaplanan deneysel veriler. ...	91
ÖZGEÇMİŞ.....	92

SİMGELER DİZİNİ

K_F	Freundlich adsorpsiyon denge sabiti
C_d	Adsorpsiyon sonrası derişim
C_0	Çözeltilinin başlangıç derişimi
$^{\circ}C$	Santigrad Derece
K	Kelvin
Q	Birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
n	Freundlich adsorpsiyon sabiti
q_{max}	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi
b	Langmuir adsorpsiyon sabiti
q_e	Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
k_2	Hız sabiti (g/mg.dk)

Kısaltmalar

min	Minute
μg	Mikrogram
L	Litre
Mg	Miligram
g	Gram
nm	Nanometre
log	Logaritma
Ppm	1 litre çözeltideki çözünen maddenin miligram cinsinden miktarı
HCl	Hidroklorik Asit
NaOH	Sodyumhidroksit
Nm	Nanometre
$^{\circ}C$	Santigrat
Rpm	Dakikada Devir
pH	Potential of Hidrojen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Thames nehri kenarına inşa edilen kanallar.....	4
Şekil 2.2 1893 yılında Almanya Hamburg’da kullanılan kum filtreleme sistemleri	5
Şekil 2.3 Fiziksel adsorpsiyon	7
Şekil 2.4 Kimyasal adsorpsiyon.....	8
Şekil 2.5 Değişim adsorpsiyonu.....	9
Şekil 2.6 Adsorpsiyon izoterm çeşitleri	17
Şekil 2.7 Langmuir teorisi diyagramı.....	18
Şekil 2.8 Myclobutanil 2D yapısı.....	25
Şekil 2.10 Aktif karbon üzerine gaz ve kimyasal adsorpsiyonu (Şamdan 2013).....	28
Şekil 4.1 pH=10 Myclobutanil kalibrasyon grafiği	36
Şekil 4.2 pH=3 Myclobutanil kalibrasyon grafiği	36
Şekil 4.3 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 25°C pH=3 denge zamanı grafiği ..	37
Şekil 4.4 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 25°C pH=10 denge zamanı grafiği	38
Şekil 4.5 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 35°C pH=3 denge zamanı grafiği ..	38
Şekil 4.6 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 35°C pH=10 denge zamanı grafiği	39
Şekil 4.7 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 45oC pH=3 denge zamanı grafiği..	39
Şekil 4.8 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 45°C pH=10 denge zamanı grafiği	40
Şekil 4.9 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişiminde pH=3 için farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C) denge zamanı grafiği.....	41
Şekil 4.10 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişiminde pH=10 için farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C) denge zamanı grafiği	42
Şekil 4.11 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 25 °C pH=3	44
Şekil 4.12 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 25 °C pH=10	44
Şekil 4.13 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 35 °C pH=3	45
Şekil 4.14 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 35 °C pH=10	45
Şekil 4.15 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 45 °C pH=3	46
Şekil 4.16 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 45 °C pH=10	46
Şekil 4.17 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklar için pH=3 izotermi.....	47

Şekil 4.18 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklar için pH=10 izotermi.....	48
Şekil 4.19 25 °C de pH=3 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi.....	49
Şekil 4.20 25 °C de pH=10 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi.....	50
Şekil 4.21 35 °C de pH=3 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi.....	50
Şekil 4.22 35 °C de pH=10 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi.....	51
Şekil 4.23 45 °C de pH=3 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi.....	51
Şekil 4.24 45 °C de pH=10 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi.....	52
Şekil 4.25 25 °C pH=3 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi	53
Şekil 4.26 25 °C pH=10 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi	53
Şekil 4.27 35 °C pH=3 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi	53
Şekil 4.28 35 °C pH=10 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi	54
Şekil 4.29 45 °C pH=3 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi	54
Şekil 4.30 45 °C pH=10 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi	54
Şekil 4.31 pH=10 için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_C$ eğrisi	57
Şekil 4.32 pH=3 için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_C$ eğrisi	57
Şekil 4.33 pH=3 için yalancı 1. dereceden hız grafiği	59
Şekil 4.34 pH=3 için yalancı ikinci dereceden hız grafiği	59
Şekil 4.35 pH=10 için yalancı birinci dereceden hız grafiği.....	60
Şekil 4.36 pH=10 için yalancı ikinci dereceden hız grafiği	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 RL (Dağılma) sabiti değerleri ve izoterm tipleri.....	19
Çizelge 4.1 pH 3 ve pH 10 stok çözeltileri için farklı derişimlerde kalibrasyon çözeltilerinin absorbands değerleri	35
Çizelge 4.2 Myclobutanilin Aktif karbon ile adsorpsiyonunda kütlece yüzde giderim değerleri	43
Çizelge 4.3 Langmuir ve Freundlich izotermlerinin sabitleri	55
Çizelge 4.4 Termodinamik parametreler.....	57
Çizelge 4.5 yalancı birinci derece ve yalancı ikinci dereceden hız denklemleri için hesaplanan parametreler.	61

1. GİRİŞ

Günümüzden yaklaşık 12000 yıl önce gerçekleştiği düşünülen tarım devrimi ile birlikte insanlık tarihi değişmiş ve büyük medeniyetlerin temeli atılmıştır. İnsanlar doğada rastgele bulunan bitkileri evcilleştirmiş ve hem kendileri hem hayvanları için kullanmaya başlamıştır (Başpınar vd. 2010). Yapılan tarımsal çalışmalarda verimi arttırmak ve ürünlerin yetiştirilmesinde karşılaşılan aksaklıkları önlemek için tedbirler alınmıştır. Hala günümüzde aynı mantıkla pek çok çalışmalar yapılmakta ve maksimum ürün verimi minimum zarar anlayışıyla yeni yollar aranmaktadır. Bu alanda kullanılan en önemli maddeleri kuşkusuz tarım ilaçları (pestisitler) oluşturmaktadır.

Genel olarak pestisitler ürüne zarar veren haşereleri, yabancı otları ve hastalıkları kontrol etmek için kullanılan kimyasal ve biyolojik ürünler olarak tanımlanmaktadır (Foo ve Hameed 2010, Ulusoy ve Özden 2015). Zaman içinde pek çok pestisit kullanılmış ve gruplandırılmıştır. Özellikle son 15 yılda ucuz maliyetlerinin de sayesinde tüm dünyada kimyasal pestisitlerin kullanımı hızla artmıştır (Wilson ve Otsuki 2004, Bulut vd. 2010, Mathur vd. 2010, Ulusoy ve Özden 2015). Kullanılan pestisitler istenildiği gibi verimi arttırmış ancak tek bir organizmaya özel olmadıkları ve hava, su, toprak, uygulama alanlarının belirsizliği, coğrafik koşullar, nesiller yoluyla kolayca yayıldıkları için kullanım alanlarında çok uzak bölgelerde bile kirliliğe neden olmuşlardır (Alegria ve Shaw 1999, Valickova vd. 2016, Purna vd. 2017). Herbisitler tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde yüksek konsantrasyonlarda tespit edilirken, insektisitler kentsel alanlarda yüksek derişimde tespit edilmiştir (Kolpin vd. 1998, Gilliom vd. 1999).

Pestisitlerin bir bölümü doğada zaman içinde yok olmaktadır. Doğanın tolere edemediği diğer kimyasallar ise hücre içinde birikerek ya da geniş alanlara taşınarak hedef olmayan organizmaları tehdit etmektedir. Doğada yok olamayan bu kimyasallar yer altı sularına da bulaşarak önemli sağlık sorunlarına sebep olabilecek oranlarda birikmiştir. Pestisitlerin canlılar üzerindeki zararları; bağışıklık sistemini bozması, sinir endokrin ve yeniden yapılanma sistemlerine zarar vermesi, kanserojen etki, çocuklarda beyin

hasarları, düşük IQ, balık ve kuş ölümleri şeklinde sıralanabilir (Tabb ve Blumberg 2006, Foo ve Hameed 2010, Mnif vd. 2011, Ulusoy ve Özden 2015, Purna vd. 2017,).

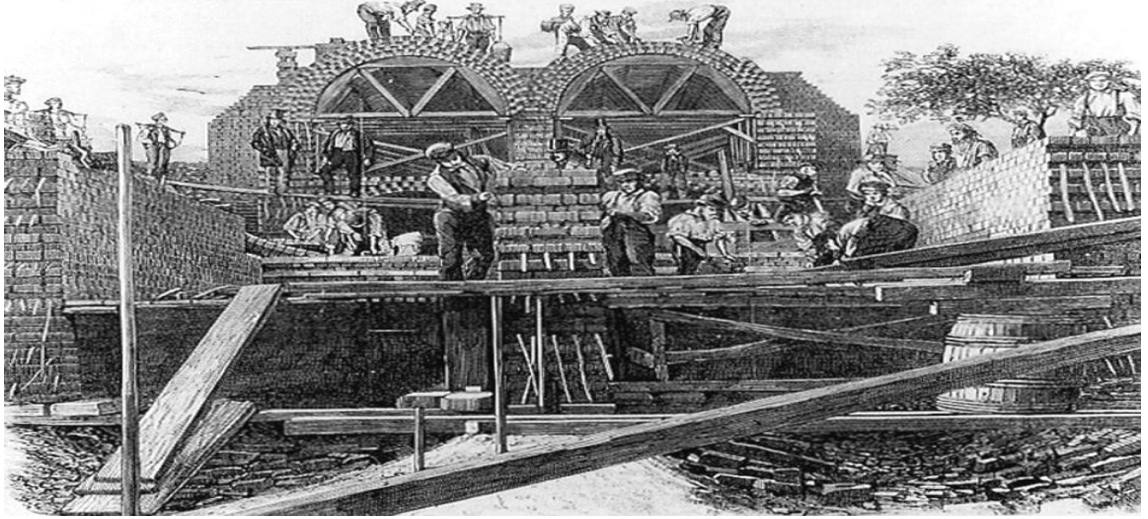
Türkiye’de pestisit kullanımı özellikle 2. Dünya savaşınd sora 1960’lı yıllarda DDT ile başlamıştır. 1971-1989 yılları arasında aldrin, endrin, DDT, dieldrin, HCHs gibi pestisitler yasaklanmıştır ancak yeterli denetim olmadığından kontrolsüz kullanımın devam ettiği sanılmaktadır (DPT 2001, Okay vd. 2011). 1973 yılında PCB kullanımı kısıtlanmış, 1 Ocak 1996’da ise açık alanda kullanımı tamamen yasaklanmıştır (Güvenç ve Aksoy 2007). 17 Şubat 1999’da ise pestisit ve benzeri maddelerin kullanımında ruhsat zorunluluğu yürürlüğe girmiştir. Türkiye’de 1998 ila 2004 yılları arasında 33,000 ton pestisit kullanıldığı bildirilmiştir (Güvenç ve Aksoy 2007, Okay vd. 2009).

Pestisitlerin içme sularına kadar bulaşmış olmasında en önemli etken tarımsal uygulamalardır. Sularda yüksek pestisit derişiminin düşürülebilmesi için pek çok arıtım yöntemi denenmiştir (Al Momani vd. 2004, Valickova 2016). Aktif karbon ile arıtım bu yöntemlerin en etkili parçasını oluşturmaktadır (Foo ve Hameed 2010, Valickova 2016). Aktif karbon gözenekli yapısı sayesinde geniş bir yüzey alanına sahiptir. Bu arıtımda yüksek veriminin nedeni olarak görölmektedir. Ayrıca gözenek yapısı düzenlenebilir. Sıcaklık değışimlerine dayanıklıdır, asit ve baz etkileşimi yok denecek kadar azdır (Chingobe vd. 2005, Foo ve Hameed 2010). Sulardan organik ve inorganik kirleticileri temizlediği gibi havadan da kirleticileri tutabilmektedir (Foo ve Hameed 2010, Hamdaoui 2006). Bu çalışmada fungusit grubundan bir pestisit olan Myclobutanil’in aktif karbon ile sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir. Hem asidik hem bazik ortamda çalışılarak en iyi adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER

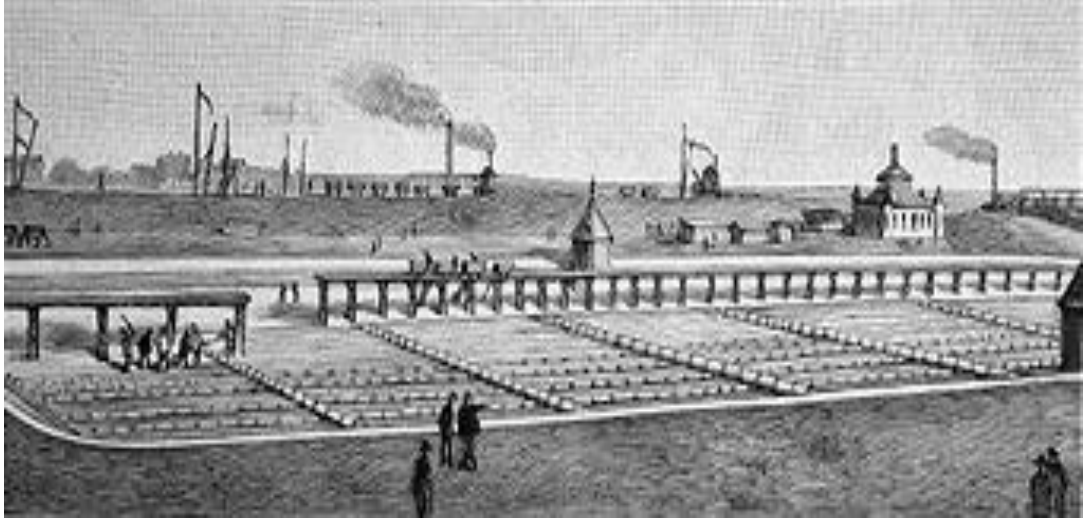
2.1 Atıksu Arıtımınının Kısa Tarihi

Milattan önce 3500-2500 yıllarında Mezapotamya İmparatorluğunda bazı evlerde yağmursuyu boşaltma sistemi vardı ve bu evler bu şebekeye bağlıydılar ve atıkları bu şekilde uzaklaştırırlardı (Cooper 2001). Milattan önce 1500 yılında bilinen en eski atık su arıtım sistemlerinden biri Pakistan'da İndus nehrinin kenarında Mohengo Dano şehrinde inşa edilmiştir. Birkaç yüzyıl sonra şehir ıssızlaşarak kum altında kalmış, nehir de yön değiştirmiştir. Yakın tarihimizde 1940 ve 1950'lerde gelişen atık su arıtım sistemi bu şehirde mevcuttur. Özel konutlarda ve toplu konutlarda tuvaletler vardır. Su yıkanmak ve bulaşıklar için kullanılmaktadır. Toplanan atık sular, gerekli eğitimde yapılmış ve yağmur suyunun da girdiği oluklardan akıtılmıştır ve suyu nehre taşıyacak olan kanallara aktarılmıştır. Bu tesisat bahsi geçen erken kültür için yüksek hijyen standardını göstermektedir. 19. yüzyıl ortalarına kadar şehir içlerinde atık su toplanması için kanalizasyon sistemi yoktur. Özellikle sanayi devriminden sonra şehirlerde insan sayısı artmıştır. Şekil 2.1'de görülen Londra'da Thames Nehri'nin rengi değişince geçici bir çözüm üretilmiş ve nehrin şehir içinde ki kısmına paralel geniş bir kanal inşa edilerek atıklar burada toplanmış ancak şehir dışında yine bu kanal nehirle birleştirilmiştir. Genel olarak bu sistem 2000 yıl önce Roma'da yapılanla aynıdır: topla, beklet, tahliye et (Wiesmann vd. 2006).



Şekil 2.1 Thames nehri kenarına inşa edilen kanallar (Föhl ve Hamm 1985)

19. yüzyıl ortalarında özellikle büyük şehirlerde kolera salgınları yaşanmış ve binlerce insan hayatını kaybetmiştir. Gelişen sanayi bölgelerinde artan nüfus ile birlikte artan atıklar, toprak ve suyun kirlenmesine sebep olmuştur. Bu dönemde içme suları ve atık sular yan yana oluklardan akıtılmaktadır ve mikrobik bulaşmayla yayılan hastalığın sulardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Londra yöneticilerince görevlendirilen Sör Edward Frankland 1868 yılında aylık olarak sunduğu raporlarda dağlardaki kaynakların sağlıklı mikroplar ve kimyasallarla kirlendiğini bildirmiştir (Frankland 1869). Benzer raporlar 1871’de Berlin içinde yayınlanmıştır. 1892 yılında kolera Hamburg’a ulaştığında kum filtreleme olmadan kullanılan Elbe Nehri’nden içen insanların hastalandığı tespit edilmiştir. Böylece önce Hamburg’da sonra Berlin’de şekil 2.2’de görüldüğü gibi kum filtreleme uygulamasına geçilmiş ve tam 80 yıl devam eden bu süreç sonunda 1960’larda atık suyun sulara karıştırılmadan önce bitkilerle arıtılabileceği gündeme gelmiştir (Wiesmann vd. 2006).



Şekil 2.2 1893 yılında Almanya Hamburg’da kullanılan kum filtreleme sistemleri (<http://www.gettyimages.com> 1999)

2.2 Adsorpsiyon

Scheele 1773’te, Fontana 1777’de kömür ve kilin gazları tuttuğunu bildirmiştir. Lowitz 1786’da tartarik asit solüsyonlarının renk giderimi için kömür kullanımını bildirmiştir. Saussure 1814’te sistematik çalışmalar yapmıştır ve bütün gazların gözenekli materyallere: lületaşı, mantar meşesi kabuğu, kömür, asbest gibi, tutunduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon terimi ilk kez Bois Reymond tarafından önerilmiş ve Kayser tarafından 1881’de literatüre alınmıştır (Kayser 1881, Dabrowski 2001). Tswett 1903’te silika jellerle hücreden klorofil ve diğer pigmentlerin ayrılmasını sağlamıştır (Tswett 1990). Freundlich tarafından 1888’de ilk adsorpsiyon izotermi çizilmiştir (Freundlich 1926). Langmuir 1918’de homojen yüzeylerde monomoleküler adsorpsiyonu tanımlamıştır ve 1932’de Nobel ödülünü kazanmıştır (Langmuir 1918, Laidler 1993).

Çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik prosesler endüstriyel atık suların çevreye bırakılmadan önce kirleticilerinden arındırılmasında kullanılmıştır (Krishnani ve Ayyappan 2006, Vijayarakhavan ve Yun 2008). Ağır metaller, iyonik boyalar gibi adsorblanan maddeler atık su içinde düşük konsantrasyonda olduğunda kimyasal çöktürme, koagülasyon gibi geleneksel arıtım işlemleri düşük etkili ve pahalı olmuştur (Crini 2006, Volesky 2007). İyon değişim reçineleri ve aktif karbonlar

endüstriyel atık suların arıtılmasında etkili ticari adsorbentler olarak tanıtılsa da yüksek maliyetli olmaları etkin kullanımlarını engellemiştir (Vijayarakhavan ve Yun 2008).

Herhangi bir çeşit katı materyalin belli düzeyde kirleticileri adsorplama kapasitesinin olduğu anlaşıldığından beri, belli endüstriyel inorganik atıklar, örneğin kül veya kil gibi doğal inorganik materyaller, zeolit gibi sentetik materyaller aynı zamanda canlı ve cansız biyokütleler/biyomateryaller, iyi bilinen ancak pahalı olan adsorbentlerin ucuz alternatifi olarak tanıtılmaktadır (Bailey vd. 1999, Babel ve Kurniawan 2003, Bhatnagar ve Minocha 2006, Kurniawan vd. 2006, Mohan ve Pittman 2006, Mohan ve Pittman 2007 Ahmaruzzaman 2008, Lin ve Juang 2009).

Adsorpsiyonun matematiksel olarak ifade edilmesi bu işlemin en önemli basamaklarından biridir. Bu sayede adsorpsiyonun gerçek hayatta uygulanabilirliği yorumlanır. Matematiksel ifadelerin ilkinin adsorpsiyonun kendisini temsil eden q değeri'dir ki birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı olarak tanımlanmaktadır ve eşitlik 2.1'de ifade edilmiştir.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (2.1)$$

q : Birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde (mg/g)

V: Çözeltinin hacmi (ml)

C₀ : Çözeltinin deney başındaki madde derişimi (mg/L)

C : Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan madde miktarı (mg/L)

m : adsorplayıcı miktarı (g)

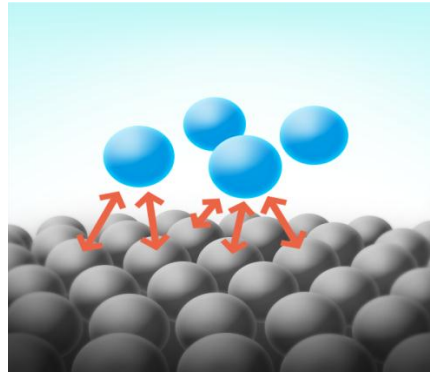
Deneyler sonunda elde edilen veriler denkleme göre hesaplanır. Burada elde edilen q değerinin yüksek olması beklenir ki bu adsorplayıcının adsorplama kapasitesinin ne kadar yüksek olduğunun göstergesidir (Kayacan 2007).

2.3 Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon işlemi; gaz-katı, sıvı-katı fazlarında meydana gelir. Bizim ele aldığımız ise katı-sıvı fazda gerçekleşen adsorpsiyondur (Kipling 1965). Katı maddeler yüzeylerinin elektriksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak sulu çözeltideki maddeleri bir veya birkaç tabaka halinde yüzeylerinde biriktirirler. Bu olay adsorpsiyon olarak tanımlanmıştır. Burada maddeleri yüzeyinde tutan maddelere adsorplayıcı; tutunan maddelere ise adsorplanan denir (Petersen ve Murray 1970, Smith 1981). Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır: Fiziksel, Kimyasal ve İyon değişimi adsorpsiyonu.

2.3.1 Fiziksel adsorpsiyon

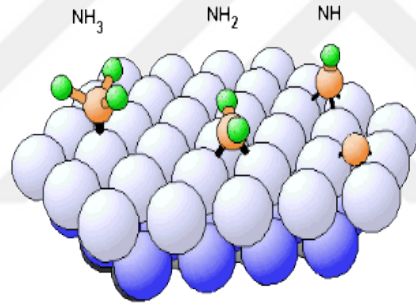
Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorplanan ile adsorplayıcı arasındaki bağlantıyı sağlar. Adsorplanan adsorplayıcının yüzeyinde birikir ve şekil 2.3’de gösterildiği üzere gevşek bir tabaka oluşturur. Proses esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol’dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektostatik kuvvetler aracılık etmektedir. Düşük sıcaklıklar fiziksel adsorpsiyon için daha uygundur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir (Smith 1981).



Şekil 2.3 Fiziksel adsorpsiyon (<http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/> 1963)

2.3.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ve adsorplanan arasında kimyasal bağlanma olur. Genellikle adsorplanan madde adsorplayıcı yüzeyi üzerinde şekil 2.4’de görüldüğü üzere bir molekül kalınlığında tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorplayıcı yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol’dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir (Pattersen ve Murray 1970, Smith 1981).



Şekil 2.4 Kimyasal adsorpsiyon (<http://www.chem.qmul.ac.uk> 2005)

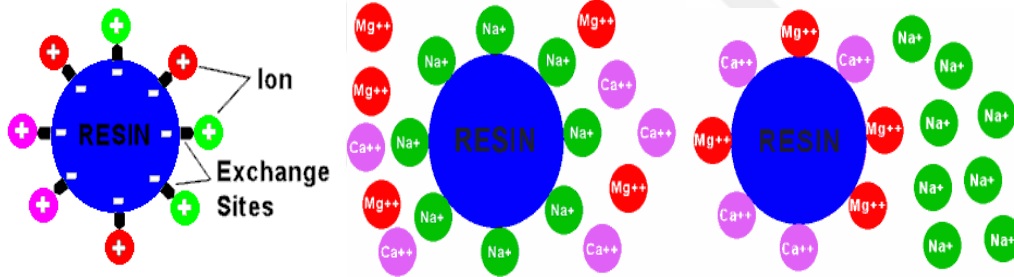
2.3.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

1. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir.
2. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir.
3. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

4.Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Smith 1981). Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir (Pattersen ve Murray 1970, Smith 1981).

2.3.4 İyon değişim adsorpsiyonu

İyon değişim (Exchange) adsorpsiyonu, adsorplanan ile adsorplayıcı yüzey arasındaki çekim ile gerçekleşmektedir. Şekil 2.5’de görüldüğü üzere zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorplayıcı yüzeyinin birbirlerini çekmesi prensibiyle değişim sağlanır ve adsorpsiyon gerçekleşir. Küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar değişim adsorpsiyonu ile daha iyi adsorbe olurlar (Sahan 2007).



Şekil 2.5 Değişim adsorpsiyonu (<http://www.healthgoods.com> 1998)

2.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Kesikli sistemle yürütülen adsorpsiyon proseslerinin kinetiğinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalara yönelik gerçek boyuttaki sistemlerin dizaynı açısından önemlidir (Ho ve McKay 1998). Adsorpsiyon olayı zamana bağlı olarak gerçekleşir. Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak ve adsorpsiyon süresini belirlemek için kinetik parametreleri bilmemiz gerekir. Kinetik modeller bu bilgileri hesaplamamızı sağlayan eşitliklerdir. Adsorpsiyon mekanizması ve süresinin bağlı olduğu parametreler: adsorplayıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri, sıcaklık, pH ve karıştırma hızıdır (Özacar vd 2008, Akkaya 2012). Kinetik modellerle adsorpsiyon prosesini belirleyen

adım anlaşılabilir. Aynı zamanda adsorplanan maddenin giderimi için gerekli süre, adsorplayıcı verimi hız sabitleri yardımıyla hesaplanabilmektedir (Li vd. 2008). Kinetikler kimyasal reaksiyonların oluşumunun ne kadar hızlı şekilde gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklar. Adsorpsiyon prosesinin doğası adsorbent sisteminin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve sistem şartlarına bağlıdır. Katı sıvı karışımlarında gerçekleşen prosesleri açıklamak için yaygın olarak kullanılan kinetik ifadeleri Yalancı 1. derece (Lagergren modeli) ve Yalancı 2. derece (Ho Modeli) kinetik modelleridir (Ho ve McKay 1998, Li vd 2008, Özacar vd 2008) .

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması etkin adsorlayıcı-adsorplanan temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bir çözeltideki adsorplanan maddenin adsorplayıcı tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir (Chu ve Chen 2002)

1. Film tabakası difüzyonu (bulk solution transport); Gaz veya sıvı fazda bulunan iyonlar adsorplayıcıyı kaplayan bir film tabakası oluşturur. Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion); Film tabakasına gelen iyonlar bu durgun kısmı geçerek adsorplayıcının gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.
3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorplanan madde adsorplayıcının gözenek boşluklarına hareket ederek daha derin yüzeye ilerler.
4. Son olarak iyon adsorplayıcının gözenekli yüzeyine tutunur yani sorpsiyon gerçekleşir.

Adsorplayıcının adsopladığı madde ile doymuş hale gelmesi için gerekli süre denge temas süresidir ve adsorpsiyon hızı ile orantılıdır (Yağız 2016). Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden bu basamakların anlaşılması için kinetik çalışmalar önemlidir (Yavuz vd. 2003).

2.4.1 Yalancı birinci derece

1898'lerin başlangıcında Lagergren sıvı-katı faz adsorpsiyon sistemlerini tanımlamıştır (Lagergren 1898). Adsorpsiyon kapasitesine dayanan adsorpsiyon oranının açıklanmasında ilk olarak bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyon olduğunu öngörür. Difüzyon kontrollü prosese dayanır, partikül içi difüzyon eşitliğidir (Simonin 2016). Bu model Yalçın vd. tarafından (2004) aşağıdaki gibi açıklanmıştır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.2)$$

Denklemin doğrusal şekli (Ho 2004, Chen ve Wang 2009) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.3)$$

q_t : t anında katı tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Denge anında katı tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1})

t : Süre (min)

$\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafiğin doğrusal olması adsorpsiyonun hızının, yalancı birinci dereceden hız denkleminde uygun olduğunu göstermektedir (Bal vd. 2014). Bu kinetik model genellikle adsorpsiyonun ilk 20-25 dakikası için uygulanabilmektedir (Cebeci ve Güler 2012). Çizilen grafiğin eğiminden k_1 yani hız sabiti hesaplanırken, kayma değerinden teorik q_e değeri hesaplanmaktadır. Deneysel q_e değeri ile teorik q_e değerlerinin birbirlerine yakın olması yapılan çalışmanın pseudo birinci derece hız denkleminde uyduğunun göstergesidir. (Baran 2012). q_e değerinin her zaman q_t değerinden büyük olması beklenir (Yağız 2015).

2.4.2 Yalancı ikinci derece

Lagergren'in birinci derece eşitliğini açıklamasından sonra (Lagergren 1898) adsorpsiyon oran eşitlikleri katıların adsorpsiyon kapasitesi üzerine düşünülmüştür. Aynı fikir üzerine pek çok oran eşitliği rapor edilmiştir. Başlangıçta gazların katılar üzerine tutunmasına uygulanan eşitlikler sulardaki kirleticilerin adsorpsiyonuna uygulanmıştır. Gazların adsorpsiyonunda kemisorpsiyonla iyon değişimi için ikinci derece eşitlik tanımlanmıştır. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasında iyon değişimi ve kovalent kuvvetlerce elektron değişimi veya paylaşımını sağlayan değerlik kuvvetlerini içeren kemisorpsiyonun tanımlanması için yalancı ikinci derece eşitlik türetilmiştir. Son yıllarda yalancı ikinci derece denklem sulu çözeltilerden kirleticilerin adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu modelin avantajı; deneylerle denge kapasitesinin bilinmesine gerek yoktur çünkü modelden hesaplanabilir. Dahası başlangıç adsorpsiyon oranı modelden elde edilebilir. Sulardan metal iyonları, herbisitler, yağlar, boyalar ve organik bileşiklerin gideriminde kullanılabilir (Ho ve McKay 1999, Ho 2006).

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağlar yeniden biçimlenmektedir. Yani Lagergran ve ikinci derece izotermde kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği kabul edilmektedir. Literatürden elde edilen verilerde başlangıç derişiminin artmasıyla k_2 sabitinin azaldığı gözlenmiştir ve bu durum; katı ve sıvı fazlar arasındaki metal iyonları gradientinde artış olduğunun bu sayede adsorplanan maddenin adsorplayıcı içine kütle transferinin arttığının göstergesi sayılmıştır (Li vd. 2008).

Yalancı ikinci derece denklemi 1980'lerin ortasında türetilmiştir ancak 1999'a kadar pek popüler olmamıştır. Ho ve Mckay'in literatürden alınan deneysel sonuçları analizlemesiyle denklemin bütün deneylere uygulanabileceği ve deneysel sonuçlara en uygun bağlantıyı sağladığı belirlenmiştir (Simonin 2016). Bu model Yalçın vd. tarafından (2004) aşağıdaki gibi açıklanmıştır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (2.4)$$

Denklemin doğrusallaştırılmış şekli:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.5)$$

q_t : t anında, katı tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g).

q_d : Denge anında, katı tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g).

k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/(mg.min)).

t : Süre (min).

t/q_t ile t değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle yalancı ikinci derece kinetik izoterm uyumu kontrol edilir (Bal vd. 2014). Grafiğin eğiminden q_e , kayma noktasından k_2 değeri hesaplanmaktadır. Bu sabitlerden faydalanılarak başlangıç adsorpsiyon hızı olan h değeri, $h = k_2 \cdot q_d^2$ eşitliğinden faydalanılarak hesaplanır. Deneysel q_d değeri ile teorik q_d değerlerinin birbirlerine yakın olması yapılan çalışmanın yalancı birinci derece hız denkleminde uyduğunun göstergesidir (Baran 2012).

2.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için ΔS^0 ve ΔG^0 değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Sarıkaya 1997, Erdik ve Sarıkaya 1999).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.6)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi. Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik yardımı ile hesaplanır (Aksu ve Yener 2001).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.7)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde derişimi (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Bulunan K_c sabitinin başlangıç adsorplanan derişimlerine (C_0) karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c formüle yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için eşitliğe göre adsorpsiyonun ekzotermik olması gerekir (Singh ve Pant 2003, Nollet vd. 2003).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (2.8)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.9)$$

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

$\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmaktadır. ΔH^0 değeri 84 kJ mol^{-1} 'den büyük ise kimyasal adsorpsiyon, küçük ise fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla adsorpsiyonun gerçekleştiği anlaşılır (Faust ve Aly 1987). ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterirken, negatif değerleri adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini işaret eder. ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir çünkü adsorpsiyon genel olarak sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. ΔG^0 'nin değeri -20 ve 0 kJ mol^{-1} arasında ise adsorplanan ve adsorplayıcı arasında elektrostatik etkileşimle fizisorpsiyon olduğu; -80 ve -400 kJ mol^{-1} arasında ise yük paylaşımı veya transferiyle kimyasal adsorpsiyon olduğu anlaşılır (Jaycock ve Parfitt 1981). ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir (Sahan 2007).

Adsorplayıcı materyalin kalitesi, ne kadar adsorplanan madde tutabildiğine ve bağlı olarak kalabildiğiyle ölçülür. Bu amaçla katı fazın birimi (Kütle/Hacim vs.) tarafından bağlanmış sorbatın miktarı olarak adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde alımının belirlenmesi alışlagelmiştir. Adsorplanan madde alımının hesaplanması sorpsiyon sisteminin malzeme dengesine dayanır (Volesky 2007).

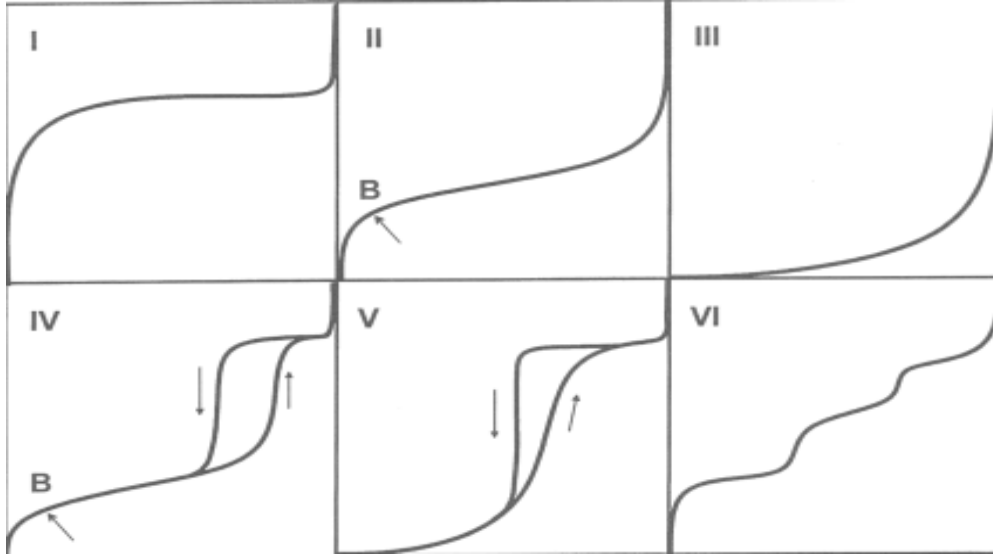
2.6 Denge

Denge çalışmaları biyosorbentin kapasitesini belirler. Katıya tutunan adsorplanan madde miktarı ve sıvıda kalan adsorplanan madde miktarı arasında sorpsiyon dengesine ulaşılan kadar yeterli zaman sağlanmalıdır. Adsorplanan madde derişimlerinde daha fazla değişim olmadığı zaman dengeye ulaşıldığını anlarız (Volesky 2007).

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorplayıcının birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti derişimi arasındaki ilişkiyi temsil eder. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti derişiminde bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde derişimi ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir. Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin (adsorbat) değiştirilmesi üzerinedir. En çok kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich denklemleridir (Aksu ve Yener 2001, Ng vd. 2003, Wong vd. 2004).

2.7 İzotermi

İzotermi adsorplanan maddenin adsorplayıcı ile nasıl etkileşeceğini tarif ve adsorplayıcı kullanımının en uygun hale getirilmesi için hassas öneme sahiptir (Uluozlu vd. 2008). Adsorpsiyon izotermi göstermek için pekçok denge modeli bulunmaktadır; ancak en çok kullanılanlar Langmuir ve Freundlich izotermi leridir.



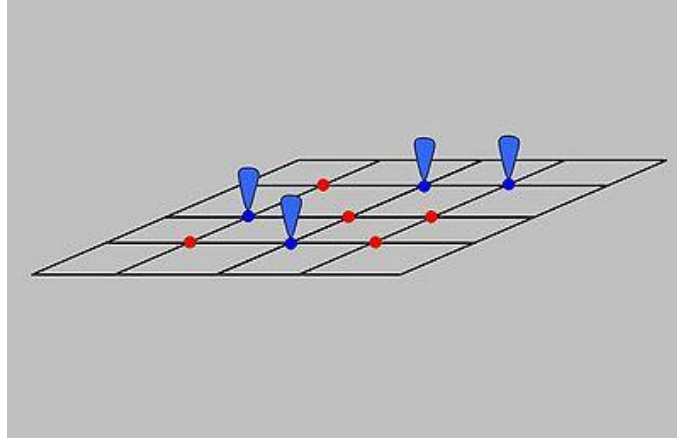
Şekil 2.6 Adsorpsiyon izoterm çeşitleri

- I. tip adsorpsiyon mikrogözenekli adsorplayıcılar arasında görülür. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasında ilgi büyüktür.
- II. tip izotermde adsorpsiyon düşük bağıl basınçlarda tek tabakalı iken, yüksek bağıl basınçlarda çok tabakalı olabilmektedir.
- III. tipde ise, adsorplanan ve adsorplayıcı arasında ilgi azdır.
- IV. tip izoterm'de yüksek bağıl basınçlarda adsorpsiyon mezogözenekler gerçekleşir. Kısmen II. izoterme benzetilmektedir.
- V. tip izotermi homojen katı yüzeyindeki mezogözeneklerde gerçekleşir. Düşük enerjili adsorpsiyon çeşididir.
- VI. tip izoterm elde edilmiş katının gözeneksiz olduğu sonucuna ulaşabiliriz (Türkoğlu 2010).

2.7.1 Langmuir Teorisi ve izotermi

Langmuir modeli şekil 2.7'de gösterildiği gibi homojen yüzey üzerine tek tabaka halinde tutunmayı ifade eder. Burada yüzeye tutunan moleküller arasında etkileşim yoktur. Ayrıca, yüzey üzerine tutunmanın tekdüze enerjili olduğunu varsayar ve desorpsiyon söz konusu değildir (Langmuir 1918, Rosen 1988, Uluoğlu vd. 2008, Türkoğlu 2010).

1. Her alan tek bir molekül tutar
2. Yüzeyin sınırlı sayıda özdeş tutunma alanı vardır.
3. Tutunan moleküller birbirleriyle etkileşmez



Şekil 2.7 Langmuir teorisi diyagramı (<https://en.wikipedia.org> 2001)

Langmuir eşitliği aşağıda gösterilen şekilde ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.10)$$

Lineer formda langmuir eşitliği;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2.11)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

q_{max} : Maksimum tek tabaka kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

Burada C_e ' ye karşı, C_e/q_e değerinin geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden q_{max} ve kesim noktasından K_L sabitlerinin değerleri hesaplanır. q_{max} tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermekle birlikte adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder (Bansal vd. 2005, Uluözlü vd. 2008, Türkoğlu 2010).

Langmuir izoterminin sabitlerinden biri olan R_L değeri, adsorpsiyonun elverişliliğini gösterir ve 0 ile 1 arasında değer alması beklenir (Bayat 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.12)$$

R_L : Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren birim

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Başlangıç derişimi (mg/g)

Çizelge 2.1 R_L (Dağılma) sabiti değerleri ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan (Unfavourable)
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli (Favourable)
$R_L = 0$	Tersinmez

2.7.2 Freundlich Teorisi ve İzotermi

Aktif alanların heterojenik enerji dağılımıyla birlikte tek tabaka olarak gerçekleştiğini öngörür. Tutunan moleküller arasında da bir etkileşim mevcuttur (Freundlich 1906, Uluozlu vd. 2008).

Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.13)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)'ni belirtir. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki ilişkinin kuvvetini belirtir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz) 1 ve 10 arasında değerler alırsa iyi bir adsorpsiyona işaret eder (Kayacan 2007).

Lineer formda Freundlich denklemi:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2.14)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile K_F ve n sabitleri hesaplanmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i verir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve yüzey heterojenliği arttıkça $1/n$ değeri sıfıra yaklaşmaktadır (Başbüyük ve Forster 2003, Aksu ve Yener 2001). $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (McKay 1996, Chiou ve Li 2002).

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak veriler tüm izoterm modellerine uygulanarak izoterm eğrileri elde edilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama adsorpsiyon bir veya daha fazla izotermde de uygun olabilmektedir (Hong vd. 2009).

2.8 Ülkemizde Pestisit Kullanımı ve Myclobutanil

Pestisitler tarımsal ürünlerin tarlada gelişim esnasında zararlılardan korunmasını sağlayan biyolojik ve kimyasal etkileşimli ilaçları içerir. Üretim esnasında

kullanıldıkları kadar taşınma, depolanma durumlarında da kullanılırlar. Kullanım amaçlarına göre pestisitler; insektisitler (böcek öldürücüler), herbisitler (yabani ot öldürücüler), fungusitler (mantar oluşumunu engelleyenler), akarisitler (akar öldürücüler), rodentisitler (kemirgen öldürücüler), nematisidler (yuvarlak solucan öldürücüler), avisitler (zararlı kuş ilaçları), ağaç koruyucular ve kirliliği önleyiciler (defoliant) olarak gruplandırılmaktadır (Yücel 2008, Laetz vd. 2009). Etki mekanizmalarına göre ise pestisitler sistemik ve kontakt etkili olarak iki gruba ayrılmışlardır. Kontakt pestisitler çevre şartlarının etkisiyle kalıcılıklarını koruyamazlar ancak sistemik pestisit grubundaki aktif maddeler bitki dokusuna nüfuz ederek doku içinde çeşitli bölgelere yerleşerek etkilerini gösterirler (Ayaz ve Yurttagül 2012).

Ülkemizde pestisitlerin kullanımı 1980 yılından sonra hızla artmıştır. Yine de gelişmiş ülkelerle karşılaştırıldığında pestisit kullanımı Türkiye’de diğer ülkelerden daha azdır (Durmuşoğlu vd. 2010). Dünyanın pestisit piyasasının % 80’ini gelişmiş ülkeler paylaşırken Türkiye’nin payı %0,6’dır (Kantarcı 2007, Özmen 2007, Öztürk 2007). Dünyada pestisit kullanımı 3 milyon ton, parasal değeri ise 30 milyar €’dur (Delen 2008). Ülkemizde %47’si insektisit, %24’ü herbisit, %16’sı fungusit ve %13’ü diğerleri olan bu miktar 33 bin ton olarak bildirilmiştir ve parasal değeri yaklaşık 230-250 milyon \$’dır (Turabi 2007). Seracılığın yoğun olduğu Akdeniz ve Ege bölgelerimizde pestisit kullanımı Türkiye’ de kullanılan pestisit oranının üçte ikisini oluşturmaktadır. Buralarda kullanılan pestisit türleri ise hem çevre hem insan sağlığı açısından tehdit oluşturacak düzeydedir (Durmuşoğlu vd. 2010).

Pestisitlerle ilgili çalışmalar yoğun olarak kalıntı analizlerine dayanmaktadır. İthal ettiğimiz ürünlerde pestisit kalıntı limitlerine uyulmadığı görülmüştür. Ayrıca ülkemizde kullanılan pestisitlere karşı direnç gelişmesi pestisit kullanımındaki hataları göz önüne sermektedir. Gelişmiş ülkelerde pestisit kullanımında denetimler arttırılmış, insan sağlığına zararlı ürünlerin kullanımı kısıtlanmıştır (Durmuşoğlu vd. 2010). Türkiye’de önlem olarak toz formülasyonlu pestisitlerin kullanımı ve satışı, kullanım dozu, çevreye ve kullanıcıya olan olumsuz etkileri, daha az zararlı formülasyonlarının bulunması gibi nedenlere yasaklanmıştır (Anonim 2009). Bu bağlamda dünyada pestisit kullanımı hız kesmiştir (Anonymous 2003) ancak 1983 ile 1993 yılları arasında ki artış

% 3-4 iken 1993-1995 yıllarında artış oranı % 18,5'e kadar yükselmiştir (Lorbeer vd. 2001). Türkiye'de 1979-2007 yılları arasındaki artış % 270 artmıştır (Delen 2008). Pestisit kullanımının ülkemiz için heterojen yapıda olduğu bildirilmiştir. Bunu seracılığın gelişmiş olduğu bölgelerde (Ege ve Akdeniz bölgeleri pestisitlerin % 34, bazı durumlarda % 50'sine kadar kullanıldığı bölgelerdir) kullanılan miktar ve iklime bağlı açık tarım uygulamalarının görüldüğü doğu bölgelerimizde (Türkiye'nin % 10'u kadar pestisit tüketmektedir) kullanılan pestisit oranları neden olmaktadır (Turabi 2004).

Pestisitlerin çevreye zararlarının en önemlilerini bilinçsiz kullanım oluşturmaktadır. Durmuşoğlu vd. (2010) bu ihmalleri şu şekilde sıralamıştır:

1. Kimyasal isim ileticari ismin karıştırılması satıcıların yeterli bilgilendirme yapmaması.
2. İlaç kullanımının komşu ve bayi tavsiyesi ile gerçekleşmesi
3. Doz ayarlamasının uygun yapılamaması.
4. Depolama ve uygulamada zorunlu güvenlik tedbirlerinin uygulanmaması.
5. Zehirlenme halinde alınması gereken tedbirlerin bilinmemesi.
6. İlaçlama cihazlarının kalibrasyonunun uygun yapılmaması.
7. İlaç ambalajlarının güvenli bir şekilde bertaraf edilmemesi.
8. Son ilaçlama ile hasat zamanı arasındaki "bekleme süresi" kavramının bilinmemesi ve bu süreye gereken önemin verilmemesi.
9. Bekleme süresine uygulanmaması veya fazla doz gibi nedenlerle oluşan, ürünlerde pestisit kalıntısı oluşması.
10. İlaç etiketinde belirtilen uyarıların ve açıklamanın anlaşılamaması veya dikkate alınmaması

Bilinçsiz ve uygunsuz pestisit kullanımı sonucunda pek çok zararlı pestisitlere dayanıklılık geliştirmektedir. Bu durumda kalan kullanıcılar uygulamalarda pestisit oranını arttırmaktadır ki bu durum hem maliyeti arttırmakta hem de çevreyi olumsuz etkilemektedir. Bu sonucu doğuran dayanıklılık canlıda genetik değişimle desteklenirse pestisitlerin tekrar kullanımı imkânsız hale gelmektedir (Delen ve Tosun 1996). Özellikle

Myclobutanil etken maddesinin de içinde bulunduğu grup olan fungusitlerde bu durum oldukça sık görölmektedir. Bu durumla karşılaşan kullanıcılar ya ürün dozunu arttırmakta ya da kullanım sıklığını arttırmaktadır. Her durumda yüksek dozda ilaca maruz kalan fungusitlerin uyarılmaları ve direnç kazanmaları hızlanmaktadır (Brent ve Hollomon 1998, Delen 2008). Kazanılan direnç fenotipik olabileceğı gibi genotipte oluşan değışiklikler sonucu da direnç ortaya çıkabilmektedir ki, bu durumdaki canlılara mutant denilmektedir (Brent ve Hollomon 1998). Etki yeri özelleşmemiş fungusitlerse genellikle fenotipik dirence neden olmaktadır ki bu direnç kalıcı değildir ve canlı ilaca maruz kalmadığı süreçte direncini kaybeder (Delen ve Tosun 1996). Etki yeri özelleşmiş fungusitler daha çok genotipik değışimlere neden olmaktadır. Bu değışimle canlı doğaya uyum sağlayamayacak hale gelirse tür yok olmaktadır. Ancak doğaya uyum sağlaması halinde daha güçlü bir nesil oluşmuş demektir. Hatta bazı durumlarda kullanılan fungusitin neden olduğu direnç başka fungusitlerin etkiside azaltmaktadır ki, bu pestisit kullanımında istenmeyen bir durumdur. Bir başka olasılıkta ise kullanılan fungusite direnç kazanan birey daha önce duyarlı olmadığı bir fungusite duyarlılık kazanabilmektedir (Brent ve Hollomon 1998). Her ne kadar bu durum olumlu bir gelişme gibi görölse de maliyet ve çevreye etkileri düşünöldüğünde zararın faydadan çok daha fazla olduğu açıktır. Myclobutanil de bahsi geçen etki yeri özelleşmiş fungusitlerdendir ve günümüz modern fungusitlerinin içinde yer alır. Sterol biyosentezini engelleyen bu fungusit çeşidinin raf ömrünü de dayanıklılık belirlemektedir (Delen 2008). Son yıllarda sterol biyosentezini durdurarak etki eden fungusitlere direncin arttığı bilinmektedir. Delen 2008’de yaptığı çalışmada kirazlardan izole edilmiş olan külleme etmeni olan *Podosphaera clandestina* (Wallr.) Lév.’nın myclobutanil’e dayanıklılığının oluştuğunu belirtmiştir (Durmuşoğlu vd. 2010).

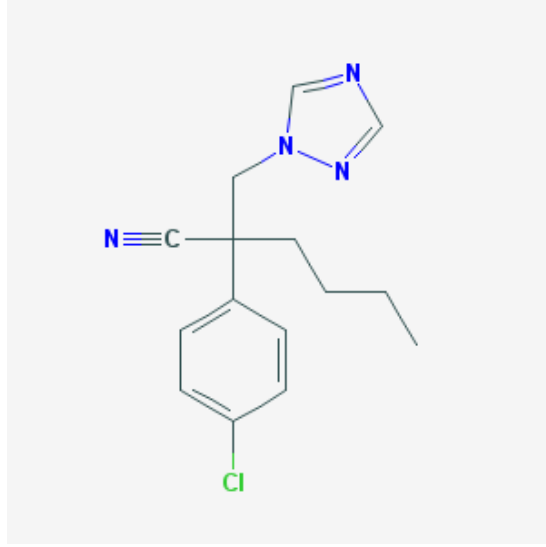
Myclobutanil ($C_{15}H_{17}N_4Cl$; CASRN: 88671-89-0), kimyasal olarak a-butyl-a-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,4-triazole-1-propane nitrile, olarak adlandırılır. Pubchem sitesinden elde edilen 2D ve 3D görüntüleri şekil 2.8 - 2.9’da verilmiştir. Geniş spektrumlu, yüksek etkili bir triazol fungusit türüdür. Ascomycetes, Fungi Imperfecti ve Basidiomycetes türlerinin ürünlerde neden olduğu hastalıkların kontrolünde kullanılır. Yapraklardaki hastalıklarda, elma ve armut kabuğundaki hastalıklarda, elma, armut, üzüm (Bağlarda görölen *Uncinula necator* (Schw.) Burr.), kabak, süs bitkilerinde

külleme (Elma Küllemesi oluşturan *Podosphaera leucotricha* (Ell. & Ev.) Salm.) oluşumunu engellemede, uzun ömürlü otlarda tohum yetiştiriciliğinde, arpa, buğday, pamuk ve pirinç gibi ürünlerinde tohum ve toprak kaynaklı hastalıkların kontrolünde kullanılır (Noon vd. 1988, Demirci ve Maden 2006, Yan vd. 2016, Zhang vd. 2017).

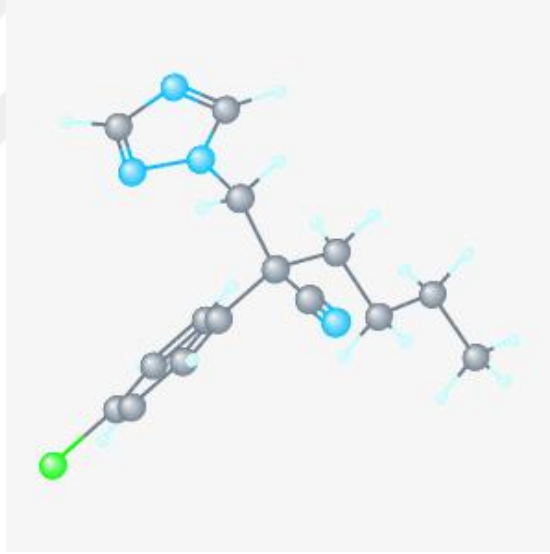
Moleküler formülü $C_{15}H_{17}ClN_4$ olan myclobutanilin moleküler ağırlığı 288,779 g/mol, kaynama noktası 202-208 °C (1 mm Hg), erime noktası 63-68 °C, suda çözünürlüğü 25 °C’de 142mg/L, yoğunluğu 1,16 g/cm³ olarak belirtilmiştir. (Anonymous 2004). Material Safety Data Sheet Myclobutanil bilgileri ek 1’de verilmiştir.

Literatürde myclobutanilin akut toksisitesi ile ilgili yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Bunlardan ilkinde LD50s değeri dişi ve erkek farelerde 1910- 1840 mg/kg bw, minimum lethal doz ise 1300mg/kg bw olduğu belirlenmiştir (Morrison vd. 1986). Dişi farelerde LD₅₀ 1360 mg/kg bw (Morrison vd. 1984). Bir diğer çalışmada hem dişi hem de erkek fareler için LD₅₀ değeri 2270 ve 2440 mg/kg bw, minimum lethal doz ise, 1870 mg/kg bw olduğu saptanmıştır (Shimizu vd. 1987). LD₅₀ değeri tüm kimyasallar için kullanılan ve canlı sayısının %50’sini öldürebilen dozdur ve etkin dozdan büyük olması beklenir ki kullanılabilirsin, hatta ne kadar yüksekse o kadar kullanıma uygundur denir. Yeni Zelanda Beyaz Farelerinde yapılan deri hassasiyeti testlerinde herhangi bir etkisi kaydedilmezken (Krzywicki 1983, Krzywicki ve Bonin 1984) 2005’te yapılan bir çalışmada uygulamanın 30-60 dakikalarında deride hafif eritem gözlenmiştir, ancak 24-72 saat sonunda iyileşme kaydedilmiştir (Moore, 2005). Göz hassasiyeti için yapılan çalışmada ilaç uygulanan gözün etrafında kürk dökülmesi ve lekelenmesi gözlenmiştir. 24 saat boyunca yıkanmayan farelerin sadece ikisinde konjunktivite bağlı göz rahatsızlığı gözlenmiştir ve 72 saat içinde iyileşme gerçekleşmiştir (Krzywicki 1983).

Çalışmalar sonunda günlük vücuda alınabilir dozun (ADI) tahminen 0-0,03mg/kg bw akut referans dozun ise (ARfD) kadınlarda ve yenidoğanlarda 0,3 mg/kg bw olduğuna karar verilmiştir (Yoshida 2014).



Şekil 2.8 Myclobutanil 2D yapısı (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> 2004)



Şekil 2.9 Myclobutanil 3D yapısı (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> 2004)

Myclobutanil funguslarda C-14 deamilasyonunu engelleyerek, sterol biyosentezini durdururlar, bu sayede kontrol sağlanır (Demirci ve Maden 2006). Kristal yapısı incelendiğinde, hidrojen ve halojen bağların zayıf olduğu belirlenmiştir. Bu yapısı kaynama noktasında düşük olmasının sebebidir (Yan vd. 2016, Zhang vd. 2017).

Pestisitler genel olarak yıl boyunca tek dönemde uygulanırlar ancak pestisitlerden fungusitler belli aralıklarla sık sık uygulanmaktadır. Bu yoğun kullanım fungusitlerin spesifik olmamalarının da sonucu olarak rüzgar ve yağmur etkisiyle taşınmalarını ve ulaştıkları alanlarda birikerek kirlilik oluşturmalarına neden olmuştur (Pose-Juan vd. 2015, Celeiro vd 2017). Myclobutanil son yıllarda deniz, göl, nehir sularında tespit edilmiştir. Su içeriği hakkında bilgi veren amfipod popülasyonlarının myclobutanilden olumsuz etkilendikleri anlaşılmıştır (Cheng vd. 2017). Amerikadaki bal arıları kolonilerinin üçte biri 2006 ve 2009 yılları arasında yok olmuştur. Güney Amerika ve Avrupa’da *Apis mellifera* L. türlerinin azaldığı bildirilmiştir. Kullanılan pestisitlerin yapısındaki piteroid, organofosfat gibi yapılar polenlerde ve nektarlarda birikerek bu ölümlere neden olmaktadır (Mullin vd. 2010).

Yarım yüzyıldır geniş alanlarda kullanılan sentetik organik pestisitlerin pek çok çalışmada yer altı sularına karıştığı bildirilmiştir (Majevski ve Capel 1995, Barbash ve Resek 1996, Walls vd. 1996, Larson vd. 1997). 1993 ile 1995 yılları arasında Amerika’da 20 ana hidrolojik havzada yapılan çalışmada sığ yeraltı sularında yaygın kirlenici olarak pestisitlerin bulunduğu tespit edilmiştir. Alınan örneklerden elde edilen sonuçların % 95’inde 1 µg/L’den az derişimlerde pestisit kalıntıları bulunduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar hem tarım arazilerinin yoğun olduğu bölgelerde hem de kentsel bölgelerden elde edilmiştir. Kentsel alanlardan elde edilen bulgular tarımsal alanlarda kullanılan pestisitlerin taşınarak kentlere ulaştığını göstermiştir. Yapılan çalışmalar yer altı sularının pestisitlerce kirlendiğini gösterse de henüz derişimler yönetmeliklerce değerlendirilen sınırların üzerine çıkmamıştır (Kolpin vd. 1998). Sulardaki tarımsal kimyasallar üç yolla insanlara ulaşmaktadır. Bu yollardan ilki direk suyun içilmesi veya kontamine suyla yıkanmış yiyeceklerin yenmesi, ikincisi; pestisit buharlarının pişirme, yıkama veya duş esnasında solunması, üçüncüsü ise yüzme, yıkama ve duş esnasında deriden absorplanma şeklinde olabilmektedir. Pestisite maruz kalma ile baş ağrısı ve deride kızarıklıktan, iç organlarda çalışma bozuklukları ve kansere kadar geniş zarar görme riski mevcuttur (Anonymous 2000).

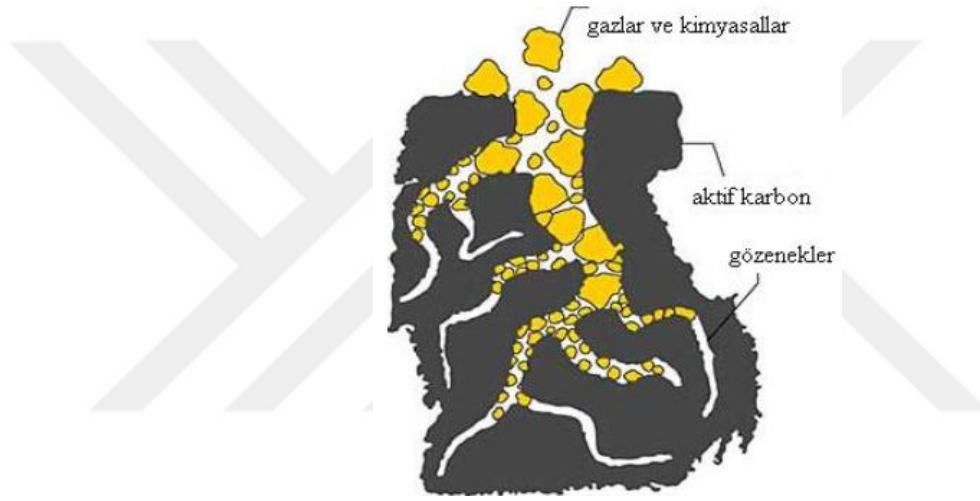
2.9 Aktif Karbon Genel Özellikleri

M.Ö. 1500 yıllarından beri karbonun kullanıldığı bilinmektedir. Üstelik sadece ısınmak için değil Mısır'da sağlık amaçlı, eski Hintlilerde ise su arıtma işlemlerinde kullanılmışlardır(McDouGall 1991, Akyıldız 2007). M.S. 13. yüzyılda Japonya'da Nara'da inşa edilmiş eski bir türbenin içinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur (Stavitskaya 2000). 1777 yılında Scheele aktif karbonun gaz adsorpsiyonu özelliğini bulmuştur. 1786 yılında Lowitz odun kömürünü sıvılarda renk giderici olarak kullanmıştır. 1808'de kemikten elde edilen kömürler şeker pancarı ve şeker kamışı üretim endüstrilerinde ağartıcı olarak kullanılmıştır (Akyıldız 2007). Günümüzde bu endüstride ağartma işlemlerinde aktif karbon kullanılmaktadır. (Stavitskaya 2000). 1847'de klorür çözeltilisinden altının adsorplanması için ilk kez kullanılmıştır. 1880 yılında ise Davis boğma likörün içinden altın adsorplaması için odun kok kömürünü kullanmıştır (McDouGall 1991). Hunter 1865'te Hindistan cevizi kömürünün gaz adsorpsiyonunda oldukça etkili olduğunu açıklamıştır (Akyıldız 2007). 1856'da Stenhouse magnezyum karbonat, un ve katranı karıştırarak ağartıcı kömür üretmiştir, Lee 1863'te koku giderici aktif karbonu üretmiştir ancak bu iki gelişme ticari bir sürece dönüşmemiştir (Hassler 1967). 1894'te ise siyanat çözeltilisinden altının eldesinde kullanılmak üzere odun kok kömürünün kullanılması patentini Johnson almıştır. 1915'te Birinci Dünya Savaşında Almanların klor gazını kimyasal silah olarak kullanmaları üzerine aktif karbonlu maskeler bu gazın zehirli etkisinden kurtulmak için kullanılmıştır ki bu sayede ilk kez aktif karbon savunma amaçlı kullanılmış olmuştur (Akyıldız 2007).

Su arıtım işlemlerinde aktif karbonlar organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde en etkili yöntemlerden biridir (Marin vd. 1996, Ali ve Gupta 2007, Gupta vd. 2009, Gupta vd. 2011, Vuckevic vd. 2015). Şekil 2.10'da görüldüğü üzere aktif karbon gözenekli bir yapıdadır bu sayede geniş bir yüzey alanına sahiptir. 673K ile 1173K arasında sıcaklık ve buhar ya da karbondioksit uygulamaları sayesinde geniş yüzey alanlı aktif karbonlar üretilebilmektedir (Roy 1994, Marin vd. 1996). Yüzey alanının kimyasal yapısı sayesinde pek çok maddeyi tutabilme özelliği gösterir. Lignoselülozik atıklardan üretilerek maliyetinin düşürülmesi sağlanmaktadır (Marin vd 1996, Vuckevic 2015). Yun ve arkadaşları karbon üretim aşamalarında ön karbonizasyon

uygulamalarıyla mikrogözenek yapısı ve yüzey kimyasının kirleticilere daha duyarlı olmasının sağlandığını belirlemişlerdir. Benzer sonuçlar Basta ve arkadaşları tarafından da elde edilmiştir (Yun vd. 2002, Basta vd. 2009, Vuckevic 2015) .

Aktif karbon yüksek adsorpsiyon özelliği sayesinde pek çok alanda kullanılsa da çevresel uygulamalar ve su arıtımında kullanımı her yıl %7 oranında artmaktadır. Hali hazırda yıllık 300 milyon kg aktif karbon bu amaçlarla kullanılmaktadır (Al Hattab ve Ghaly 2012a, Lussier vd. 1994).



Şekil 2.10 Aktif karbon üzerine gaz ve kimyasal adsorpsiyonu (Şamdan 2013)

2.10 Kaynak Özetleri

Hameed vd. (2009) 2,4-diklorofenoksiasetik asidin (2,4-D) tarih taşlarından (DSAC) türetilen aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu, pH ve başlangıç 2,4-D derişimine göre incelemişlerdir. Denge verilerini Langmuir modeli ile iyi uyumlu olduğu bildirilmişler ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 238.10 mg/g olarak hesaplanmışlardır. $R^2 \geq 0.986$ korelasyon katsayılarıyla DSAC ile 2,4-D'nin adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik modelinin uygun olduğu bildirmişlerdir.

Cederlund vd. (2016) tarafından farklı kimyasal özelliklere sahip pestisitlerin ısı ve demir ile ısıtıl işlem görmüş ahşap biokömür üzerine adsorpsiyonunu çalışılmıştır. Pestisitleri adsorbe etmek için yaklaşık % 80 sert ağaç (*Betula sp.*) ve % 20 yumuşak odun (*Picea abies* (L.) H.Karst) karışımından piroliz ile üretilen odun esaslı bir biyolojik materyal filtre malzemesi olarak kullanılmıştır. Bentazon, klorpirifos, diuron, glifosat ve (4-kloro-2-metilfenoksi) asetik asit (MCPA) pestisitleri kullanılmıştır. Adsorplanma kapasiteleri belirtilen sırayla azalmıştır: diuron > chlorpyrifos > MCPA > bentazone > glyphosate.

Memon vd. (2014) tarafından seçilmiş pestisitlerin sulu çözeltilerden ceviz kabukları üzerine adsorpsiyonunu çalışılmıştır. Adsorpsiyonun 30 dakika içinde % 97-99 oranında hızlı olduğu tespit edilmiştir. Pestisitlerin adsorban yüzey üzerindeki adsorpsiyonunun pH'ya bağımlı olduğu bulunmuştur. Pestisitlerin incelenen adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu film difüzyonuyla kontrol edildiği bildirilmiştir. Adsorpsiyonun uyumlu olduğu model Freundlich modeli olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonu araştırılan böcek ilaçları için, örn. karbofuran ve kloropiriferi çevresel su örneklerinden uzaklaştırmakta başarıyla kullanılmıştır.

Nizamani vd. (2012) tarafından alüvyal topraklar üzerine imidakloroprid pestisitinin adsorpsiyonu ve süzülme potansiyelini çalışılmıştır. İmidakloropridin toprak foliküllerine kinetik adsorpsiyonunun hız sabit değeri 4.333 mg/g/h olarak belirlenmiş ve yalancı ikinci derece hız modeline uygun olduğu saptanmıştır. 2.190-4.573 mol/g adsorbsiyon kapasitesi ile adsorpsiyonun Freundlich modeline uyduğu bildirilmiştir.

Rissouli vd. (2017) tarafından biyopolimerler kullanarak pestisitle kirlenmiş suların arıtılmasını çalışılmıştır. Kitin ve kitosan üzerine glyphosate adsorpsiyonu yapmışlardır. Adsorpsiyon 3.76'dan 5.04'e kadar değişen pH aralığında en etkili olmuştur. Adsorpsiyonun Langmuir modeline uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Rodríguez-Cruz vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada organik kalıntıların (Kanalizasyon çamuru, üzüm posası, kullanılmış mantar substratı) toprağa

uygulanmasıyla Myclobutanilin yer altı sularına ulaşmasının engellenebileceği belirlenmiştir. Tüm organik kalıntılarda yüksek verim elde edilmiş ve toprak yapısında gerçekleştirilecek bazı işlemlerle bu tip kirleticilerin sulara ulaşmasının engellenebileceği saptanmıştır.

Crini vd (2017) yaptıkları çalışmada aktif karbonun 5 farklı triazol fungusiti adsorplama kapasitesini incelemişler ve aktif karbonun yüksek oranda giderimi sağladığını belirlemişlerdir. İçinde beş ayrı triazol fungusitin bulunduğu çözeltilerde gerçekleştirilen çalışmalar sonunda yüksek giderim elde edildiği bromuconazole << propiconazole $\cong$ epoxiconazole < tebuconazole << difenoconazole sıralamasıyla belirtilmiş fungusitler arasında aktif bölgelere tutunmak için yüksek rekabetin gerçekleştiği saptanmıştır. Gerçek hayatta da atık sular tek bir maddeden oluşmamaktadır, pek çok kirletici aynı anda giderime tabi tutulmaktadır. Bu manada yol gösterici olan bu çalışma aktif karbonun benzer yapıdaki pestisitleri adsorplayabildiğini göstermiştir. bu çalışmada kirletici olarak seçilen Myclobutanil maddesinin arıtımı incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Mohan ve Pittman (2007) aktif karbon üzerine arsenik adsorpsiyonunu çalışmışlardır ancak desorbe olan arsenik iyonları yüzünden verim elde edilemediği vurgulanmıştır. Bu nedenle arsenik gideriminde aktif karbon kullanımının pahalı bir işlem olacağına karar vermişlerdir. Aktif karbon giderim işlemlerinin önemli bir adsorplayıcısı olsada belli koşullarda adsorpsiyon başarısız olabilmektedir. Myclobutanil adsorpsiyonu moleküler olarak çok daha büyük yapıda olmasına rağmen başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Pestisit arıtımında çeşitli organik materyaller de adsorbent olarak kullanılmışlardır. Pirinç kabuğu suda çözünmemesi, düzensiz granüllü yapısı, yüksek mekanik dayanıklılığı ve kimyasallara dirençliliği ile iyi bir adsorbenttir. (Ahmaruzzaman ve Gupta 2011). İşlenmiş pirinç kabuğu malachite green pestisitinin %89 - %97 oranında arıtımına elverişlidir (Chowdhury vd. 2011). Tarımsal atıklardan seçilmiş materyallerle (pirinç, şeker kamışı ve pirinç kabuğu küspesi) atık sulardan methyl parathion pestisitinin gideriminin %70 - %90 oranında ve 90 dakikada gerçekleştiği gösterilmiştir

(Akhtar vd. 2007). Sıcaklıkla işlenmiş karpuz kabukları methyl parathion pestisitinin %99 oranında giderimini gerçekleştirebilmektedir. (Memon vd. 2008). Saman ve soya fasulyesi kalıntıları Captan pestisitinin gideriminde %99,2 - %98,5 oranında etkilidir (Al Hattab ve Ghaly 2012b).



3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyaller

3.1.1 Myclobutanil

Myclobutanil tarım ilacı 245g/L Myclonutanil olarak tarım ilacı olarak kullanıma hazır halde solüsyon olarak kullanılmıştır. Bu çözeltiden 1M HCl çözeltisi ile pH değeri 3 olan 1000 ml ‘ lik stok çözelti hazırlanmıştır. Bazik ortamda aktif karbonun adsorpsiyon değerlerinin belirlenebilmesi içinse 1M NaOH çözeltisi kullanılarak 1000ppm pH 10 stok çözelti hazırlanmıştır. Denge zamanı ve izoterm çalışmaları için gerekli çözeltiler bu stok çözeltilerden hazırlanmıştır. Çözelti hazırlanması sırasında saf su ilavesi gerçekleştiğinde oluşabilecek pH değeri sapmalarını engellemek için hazırlanan her çözeltinin pH değeri baştan ölçülerek, pH ayarı için hazırlanmış çözeltilerle tekrar uygun pH’ya ayarlanmıştır.

3.1.2 Aktif karbon

Deneylerde granüler formdaki (Sigma-Aldric, 18002 Charcoal) ticari aktif karbon kullanılmıştır.

3.2 Kalibrasyon Grafiklerinin Çizilmesi

Sıvı haldeki 245g/L myclobutanil etken maddeli fungusit ile 100 ppm 1000 ml stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin spektrumu alınarak maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu 264nm olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon doğrusunun çizimi için farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanarak absorbans değerleri belirlenmiş ve grafiğe geçirilmiştir. pH değerinin adsorpsiyona olan etkisinin belirlenebilmesi için, 1M HCl çözeltisinden faydalanılarak asidik (pH 3) ve 1M NaOH çözeltisinden faydalanılarak

bazik (pH 10) stok çözelti hazırlanmış ve her pH değeri için için ayrı kalibrasyon doğruları çizilmiştir.

3.3 Denge Süresinin Belirlenmesi

Myclobutanil pestisitinin maksimum giderim değerlerinin hesaplanabilmesi için denge zamanı çalışmaları asidik ve bazik pH değerleri ile farklı sıcaklık değerlerinde ayrı ayrı yapılmıştır. Asidik ortam için Myclobutanil çözeltileri 1M HCl çözeltisi ile pH=3 değerine; bazik ortam için ise Myclobutanil çözeltileri 1M NaOH çözeltisi ile pH 10 değerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık değerleri için 25°C, 35°C ve 45°C’lerde 150 rpm hızında çalkalamalı inkübatörde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 2 adet erlene 200 ml Myclobutanil çözeltisi hazırlanarak yukarıda anlatılan şekilde pH=3 ve pH=10 ayarlamaları yapılmıştır. Adsorplayıcı olarak aktif karbonlar 0,4 g tartılıp çözeltilere ilave edildikten sonra belirlenen sıcaklıklarda 150 rpm hızında deneyler yapılmıştır. Önceden belirlenen zaman aralıklarında 10’ar ml örnekler alınarak ölçümler Shimadzu UV 1601 spektrofotometre ile yapılmıştır.

3.4 Yüzde Giderim Değerlerinin Hesaplanması

Yüzde giderim değerlerinin hesaplanması için denge zamanı deneylerinde elde edilen başlangıç ve final derişimleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon dengeye ulaştığında Myclobutanil pestisitinin aktif karbon tarafından giderim yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

C_0 : Deney başlangıcında çözeltideki Myclobutanil derişimi (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözeltide bulunan Myclobutanil derişimi (mg/L)

3.5 İzoterm Modelinin Belirlenmesi

İzoterm modelinin belirlenmesi için farklı derişimlerde (20 mg/L – 180 mg/L) Myclobutanil çözeltileri hazırlanmıştır. Her sıcaklık için (25°C, 35°C, 45°C) hazırlanan çözeltiler 1M HCl çözeltisi ile pH 3'e ; 1M NaOH çözeltisi ile pH 10'a ayarlandıktan sonra deneyler çalkalamalı inkübatörde 150 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Denge süresi boyunca devam eden deney sonuçları Shimadzu UV 1601 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

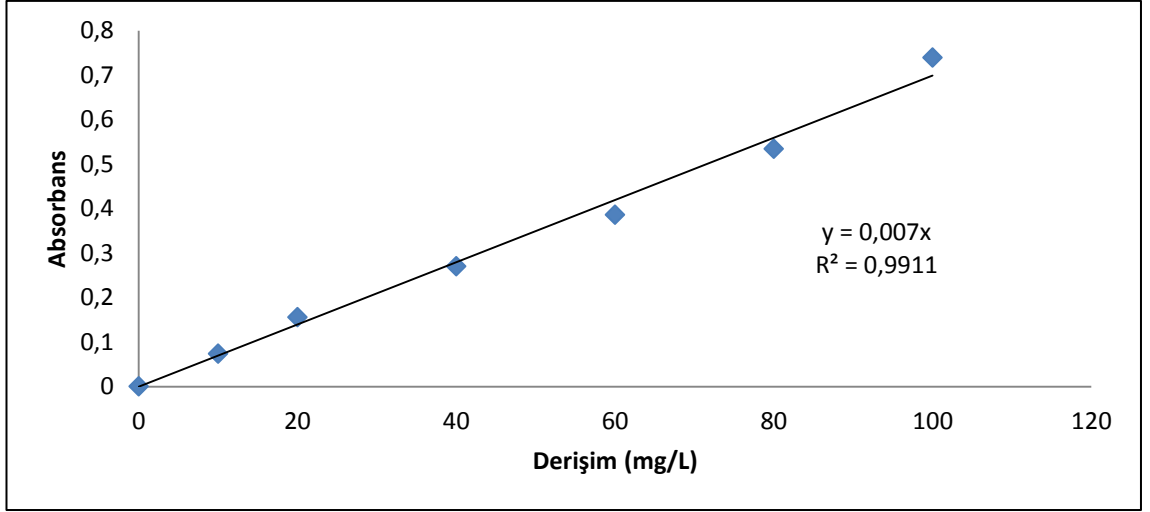
Çözeltinin maksimum absorbens gösterdiği değer Shimadzu UV 1601 spektrofotometre ile spektrum alınarak belirlenmiş ve 264 nm olarak kaydedilmiştir.

4.1 Kalibrasyon Grafikleri

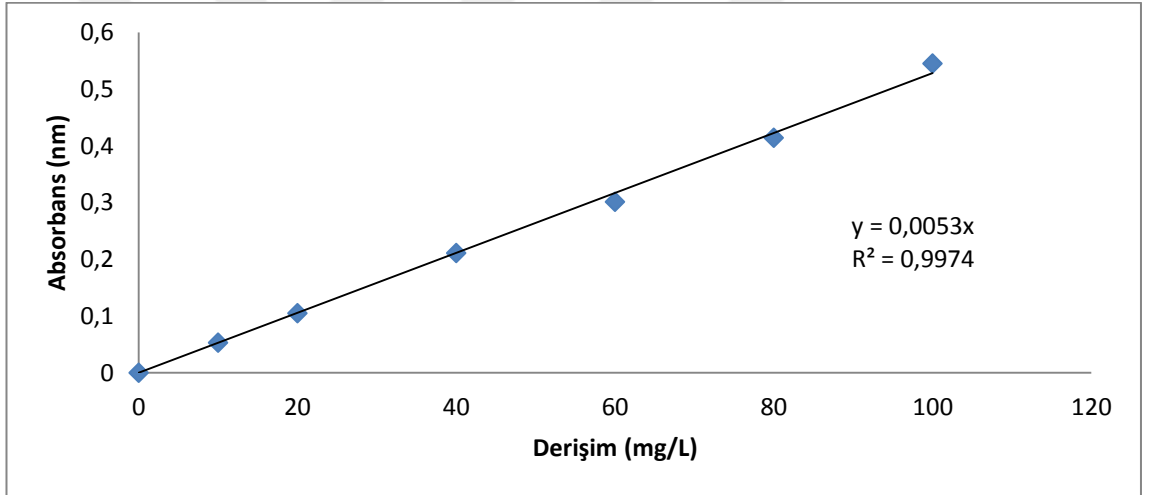
Deneyler sonucunda elde edilen veriler çizelge 4.1’de verilmiştir. Absorbans değerlerinden faydalanılarak oluşturulan kalibrasyon grafikleri şekil 4.1-4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 pH 3 ve pH 10 stok çözeltileri için farklı derişimlerde kalibrasyon çözeltilerinin absorbens değerleri

Başlangıç derişimi (mg/L)	pH=3 (Absorbans değerleri)	pH=10 (Absorbans değerleri)
0	0	0
10	0,053	0,074
20	0,105	0,156
40	0,211	0,270
60	0,301	0,386
80	0,414	0,534
100	0,545	0,739



Şekil 4.1 pH=10 Myclobutanil kalibrasyon grafiği

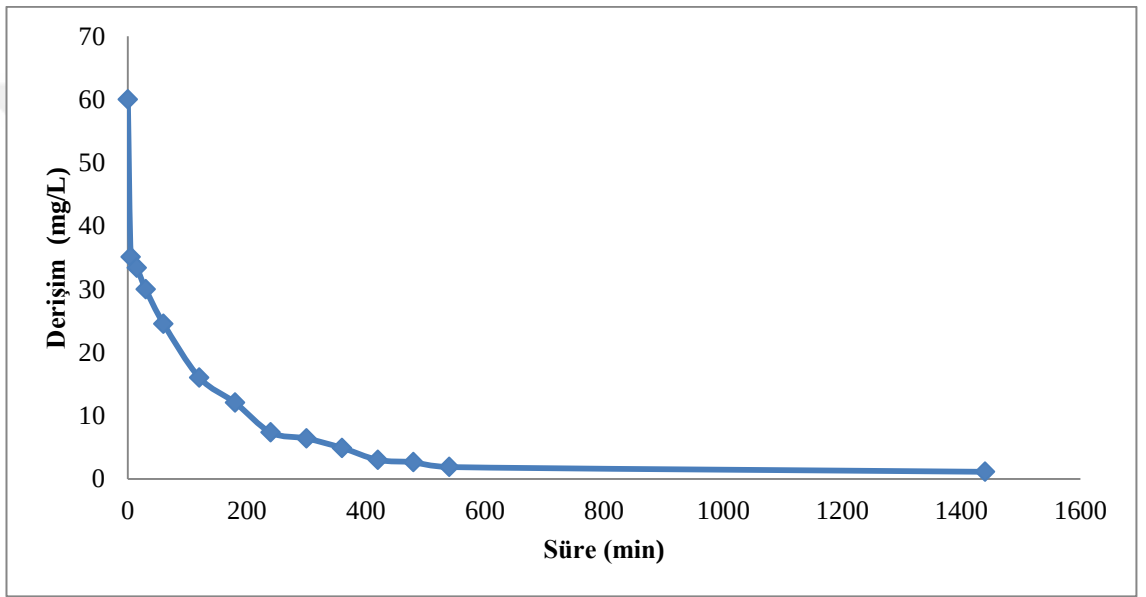


Şekil 4.2 pH=3 Myclobutanil kalibrasyon grafiği

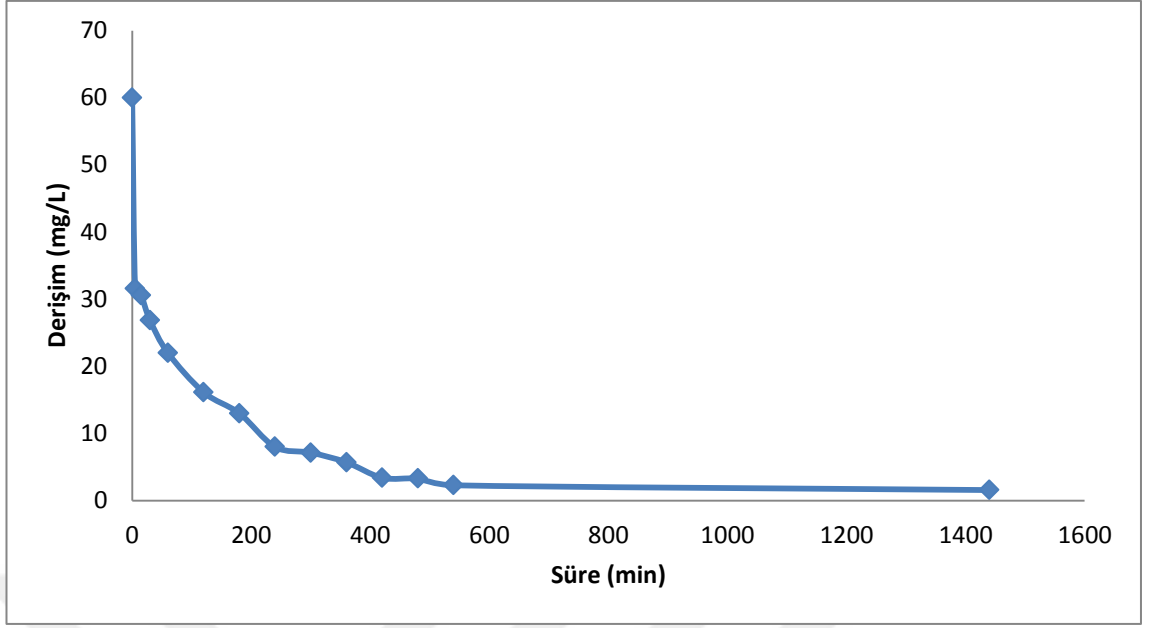
4.2 Denge Süresinin Belirlenmesi

Denge süresinin belirlenmesi adsorpsiyon olayının gerçekleşme sürecinde adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasındaki etkileşiminin hangi sürede gerçekleştiğinin anlaşılması için önemlidir. Bu yüzden adsorpsiyon çalışmalarının ilk basamağı daima denge süresinin belirlenmesi olmaktadır. Bu süre belirlendikten sonra diğer çalışmalar adsorpsiyonun dengeye geldiği anlaşılan bu süre zarfında gerçekleştirilir.

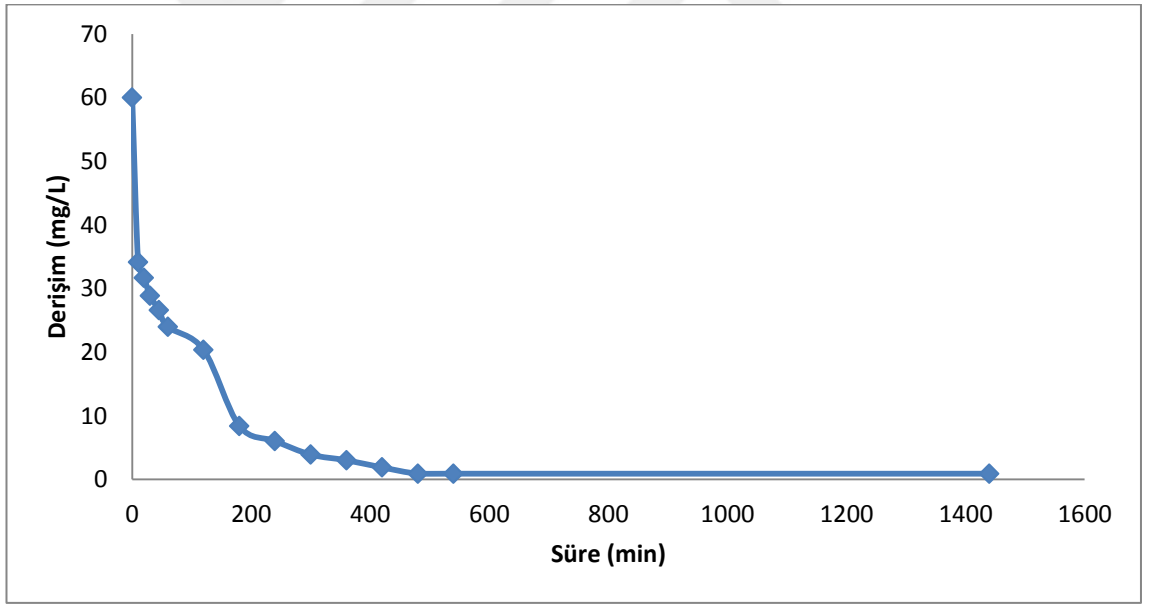
Yaptığımız denge çalışmalarında sonucunda aktif karbonla Myclobutanil adsorpsiyonunun 8 saat (480 min) sonunda dengeye geldiği saptanmıştır. 480 dakika boyunca aktif karbon adsorplamaya devam etmiştir daha sonra ölçülen absorbans değerleri değişmediğinden adsorpsiyonun dengeye geldiği ve aktif karbonun adsorplayabileceği maksimum madde oranını adsorpladığı anlaşılmıştır. Farklı sıcaklıklar (25°C, 35°C, 45°C) ve pH (3, 10) değerlerinde zamana karşı çözeltide kalan madde derişimi belirlenerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.3-4.8).



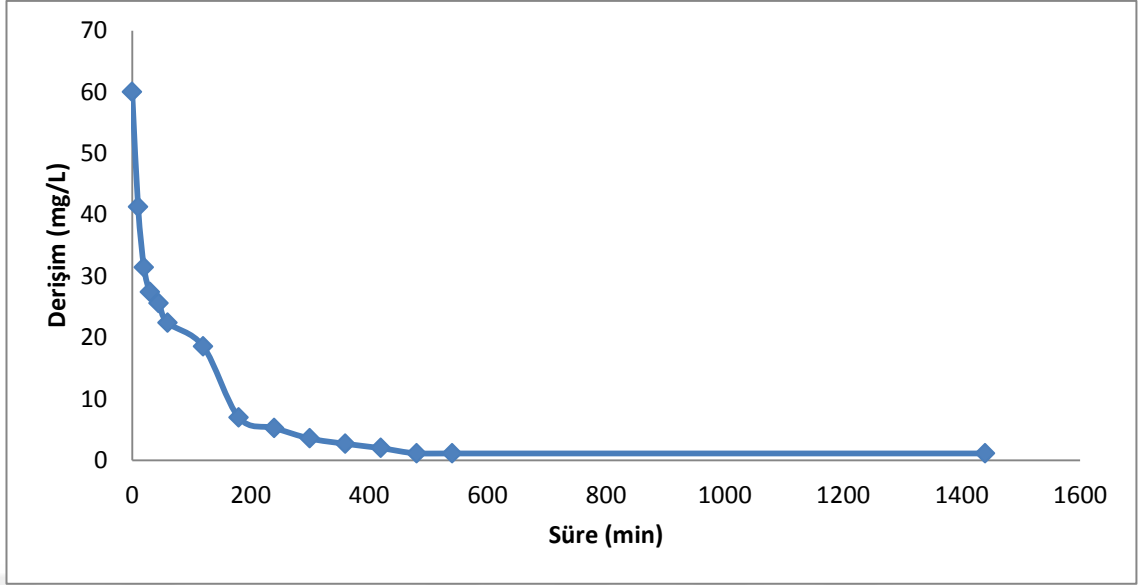
Şekil 4.3 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişiminde 25°C pH=3 denge zamanı grafiği



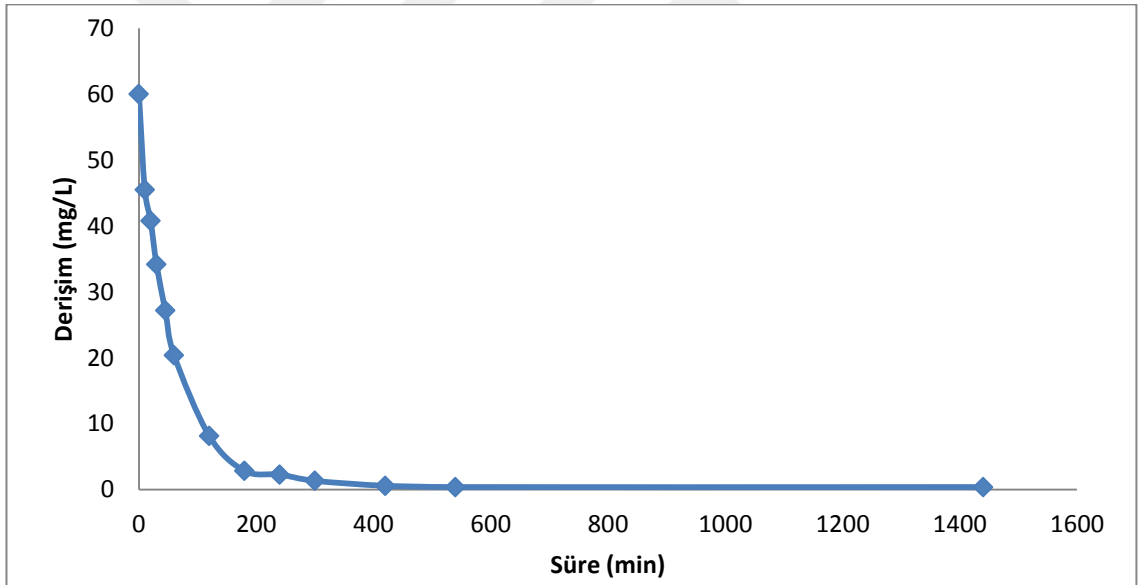
Şekil 4.4 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 25 °C pH=10 denge zamanı grafiğı



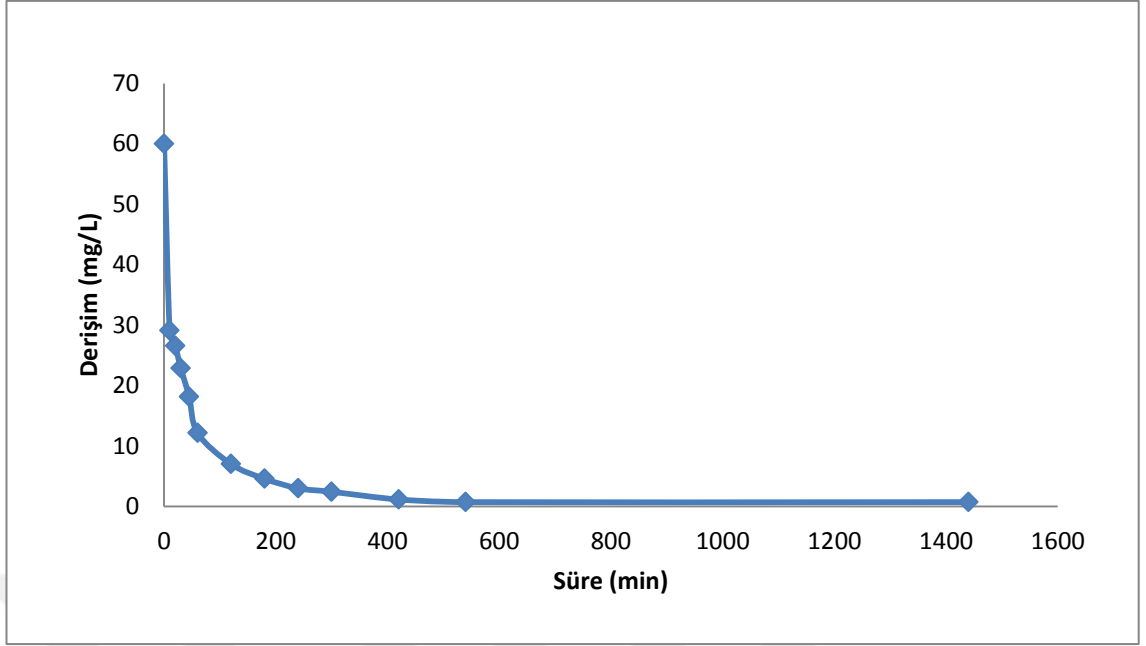
Şekil 4.5 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişiminde 35°C pH=3 denge zamanı grafiğı



Şekil 4.6 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 35°C pH=10 denge zamanı grafiğı



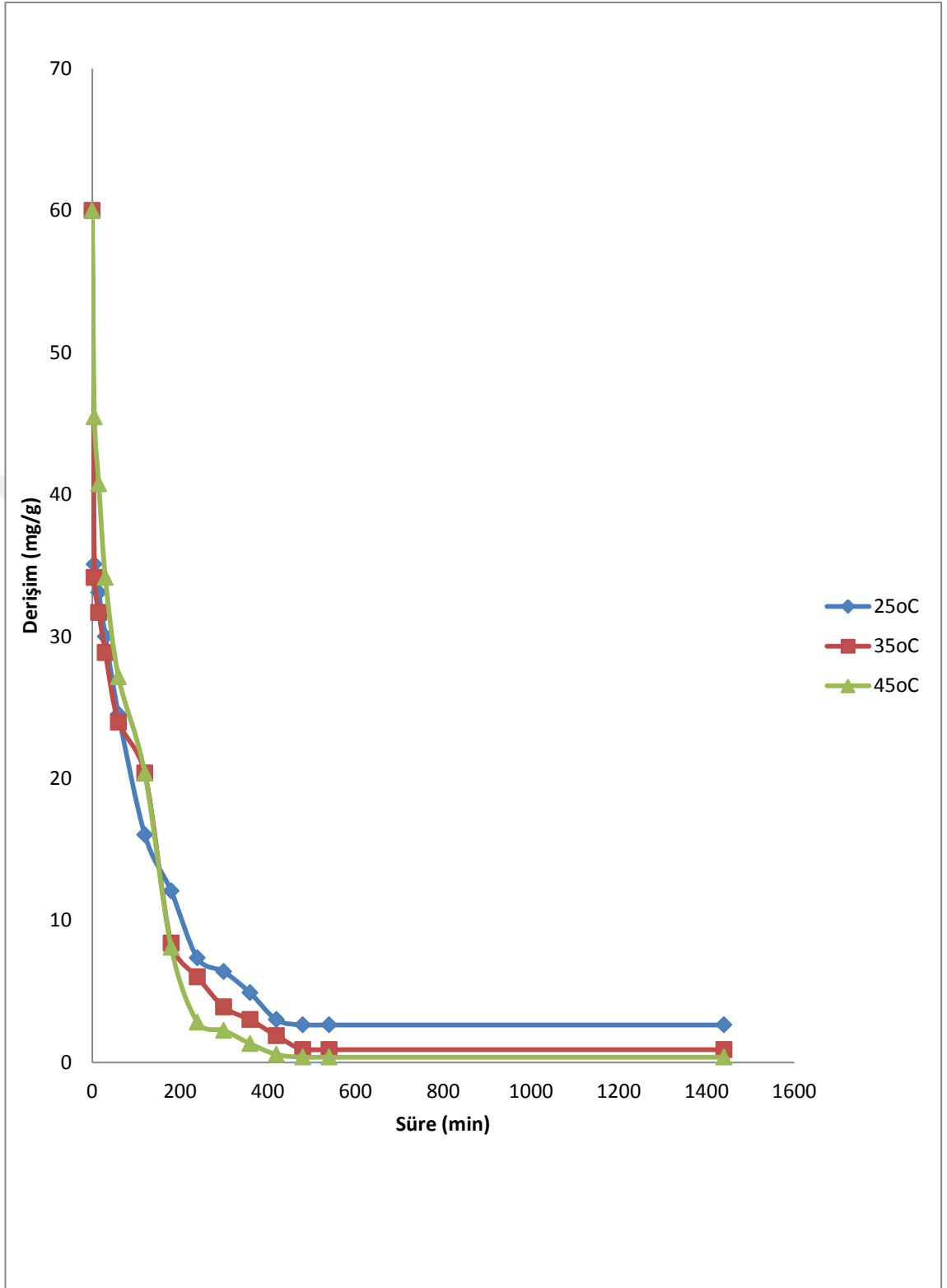
Şekil 4.7 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 45 °C pH=3 denge zamanı grafiğı



Şekil 4.8 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişimi 45 °C pH=10 denge zamanı grafiğı

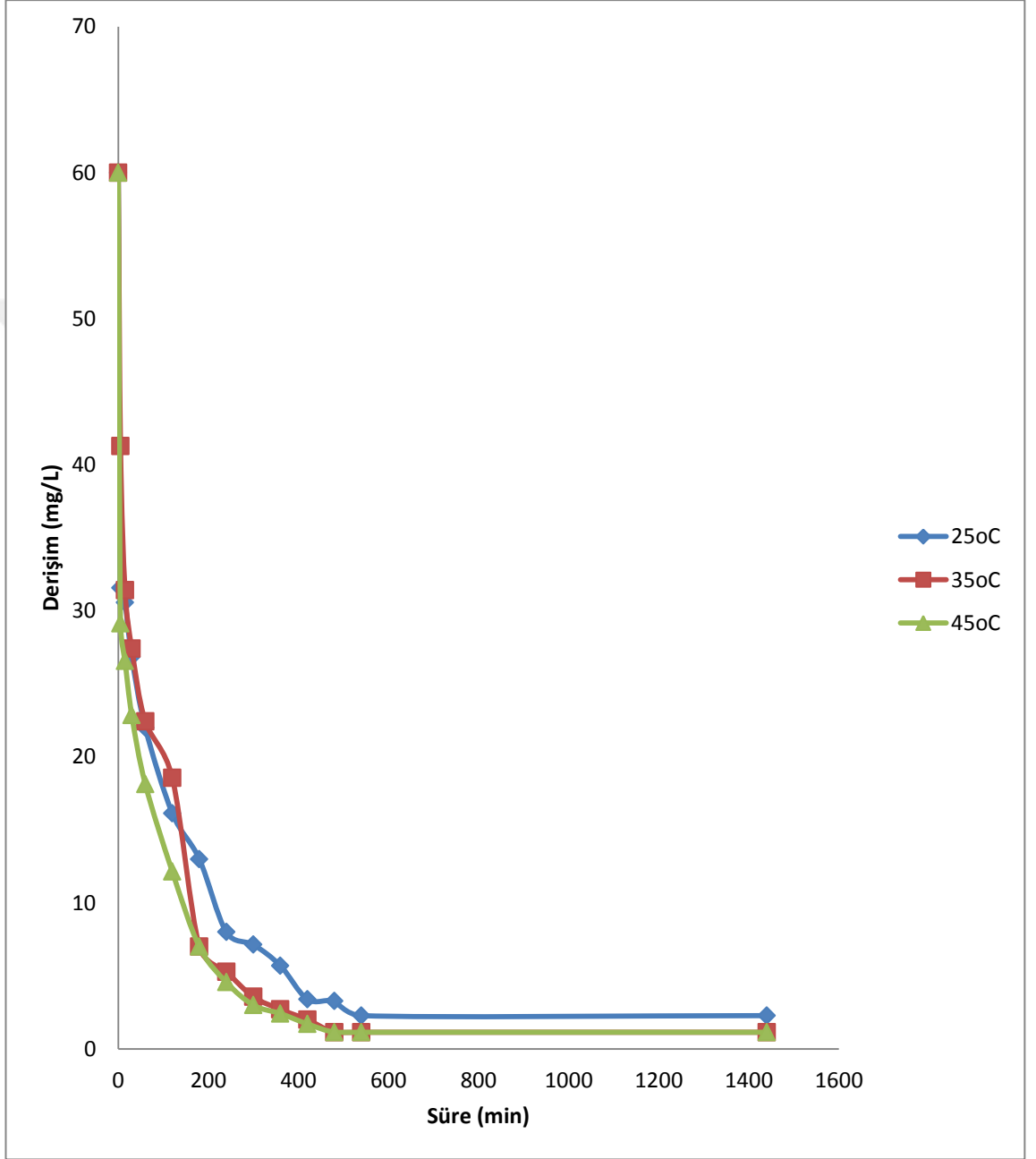
Farklı pH değerlerinin adsorpsiyona etkisini belirlemek için denge zamanı belirleme deneyleri 3 farklı sıcaklık için ayrı ayrı çalışılmıştır. Her koşulda maksimum adsorpsiyona ulaşılan denge süresi 480 min şeklinde belirlenmiştir. Elde edilen verilerden süreye karşı derişim değışikliğini gösteren grafikler çizilmiştir.

pH=3 için her sıcaklık değerinde denge süresi 480 dakika olarak belirlenmiştir ve derişim değerleri EK 2’de tablo olarak verilmiştir. Zamanla değışen derişimi gösteren grafik şekil 4.9’ daki gibidir.



Şekil 4.9 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişiminde pH=3 için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C) denge zamanı grafiğı

pH=10 için her sıcaklık değerinde denge süresi 480 dakika olarak belirlenmiştir ve derişim değerleri EK 3’de tablo olarak verilmiştir. Zamanla değişen derişimi gösteren grafik sekil 4.10’daki gibidir.



Şekil 4.10 Myclobutanil 60mg/L başlangıç derişiminde pH=10 için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C) denge zamanı grafiğı

4.3 Yüzde Giderim Değerleri

Denge süresinin belirlenmesinden sonra çözeltilerin başlangıç derişimleri ile denge ye ulaştıktan sonraki derişimleri kullanılarak yüzde giderim değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar çizelge 4.2’de verilmiştir.

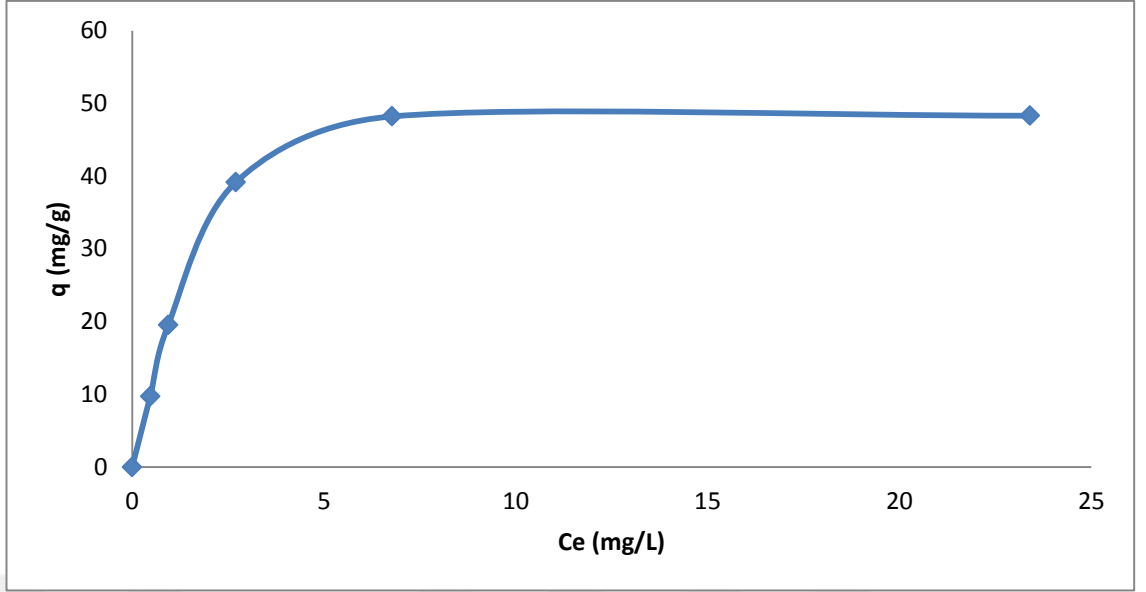
Çizelge 4.2 Myclobutanilin Aktif karbon ile adsorpsiyonunda kütlece yüzde giderim değerleri

	% Giderim	
Sıcaklık	pH=3	pH=10
25 °C	98,11	97,38
35 °C	98,5	98,1
45 °C	99,33	98,81

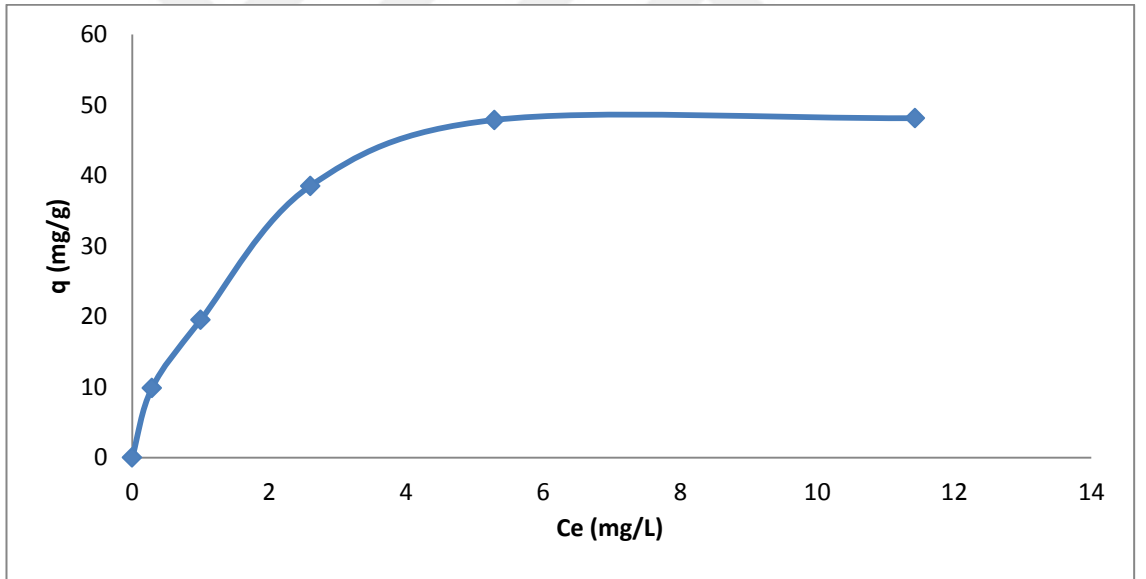
45 °C’de pH=3 değerinde yüzde giderim en yüksek değere ulaşmıştır. Yapılan çalışmanın en düşük değeri 25 °C pH=10 değerinde gerçekleşmiş olsada bu değer tek başına oldukça yüksek verimde giderimi işaret etmektedir. Bu yüksek değerler aktif karbonun Myclobutanil gideriminde etkili bir adsorplayıcı olduğunu göstermektedir.

4.4 Adsorpsiyon İzotermi

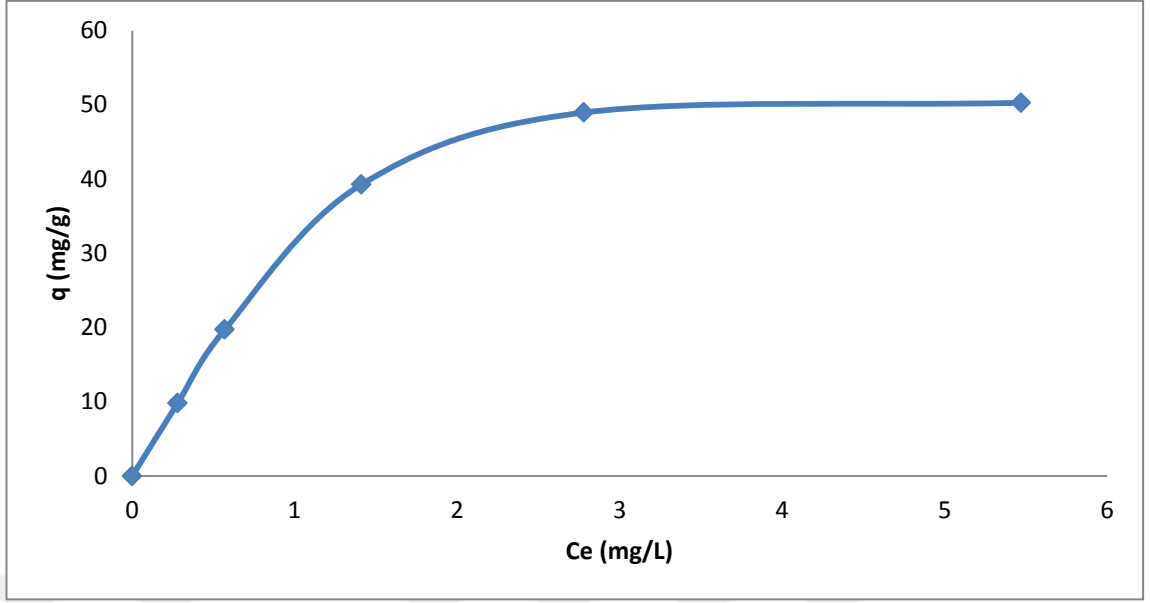
Farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilere aynı miktarda (0,1 mg) adsorplayıcı ilave edilerek denge zamanı olan 8 saat (480 min) süresince gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler grafikte (Şekil 4.11-4.16) gösterilmiştir. Ayrıca pH= 3 ve pH= 10 için farklı sıcaklıklardaki izotermi toplu çizimi şekil 4.17 ve 4.18’de verilmiştir. Adsorpsiyonun gerçekleşme süreci hakkında bilgi veren bu izotermi çizimi için denge süresi sonunda çözeltide kalan madde derişimi ile birim adsorblayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı değerleri kullanılmıştır. 8 saat boyunca adsorpsiyon devam etmiştir. Süre sonunda ölçülen absorbans değerleri sabit kaldığından adsorplayıcının maksimum adsorpsiyonu gerçekleştirdiği anlaşılmıştır.



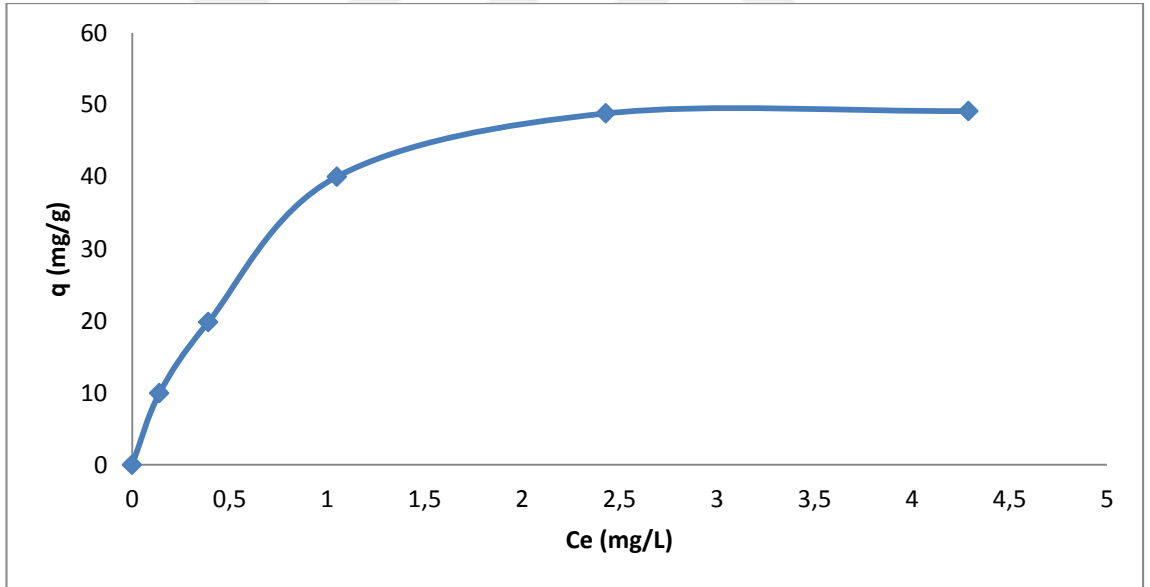
Şekil 4.11 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 25 °C pH=3 izotermi



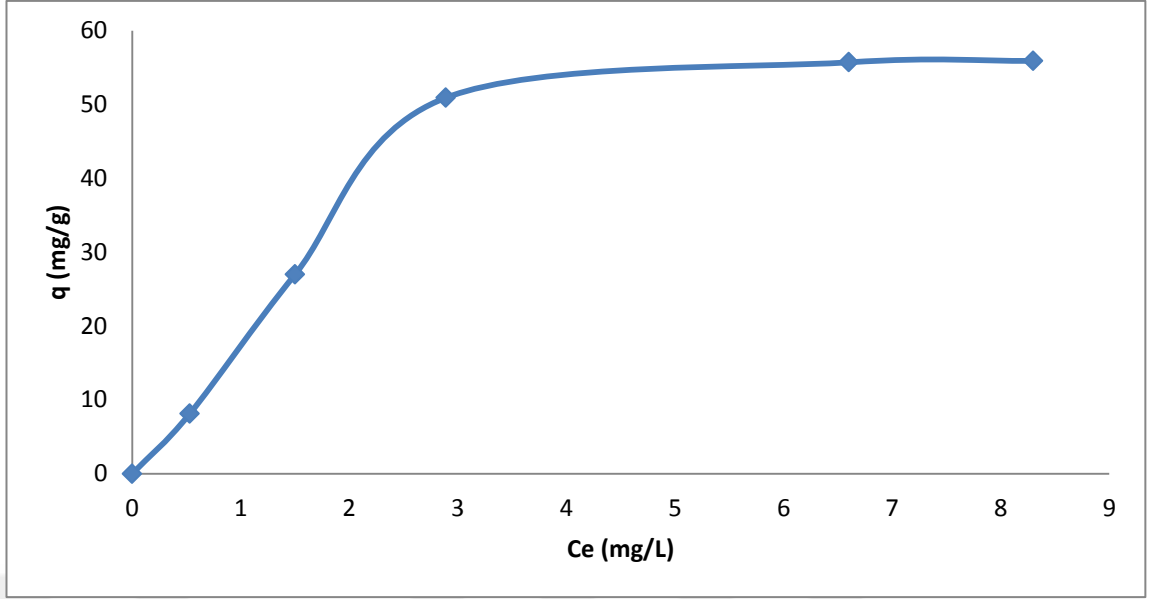
Şekil 4.12 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 25 °C pH=10 izotermi



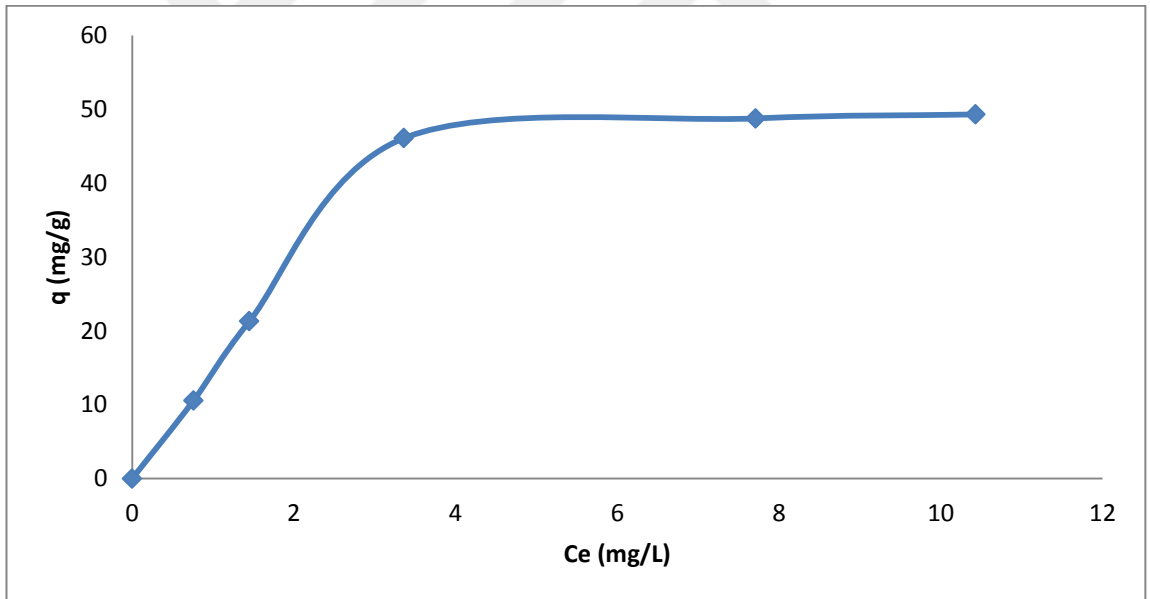
Şekil 4.13 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 35 °C pH=3 izotermi



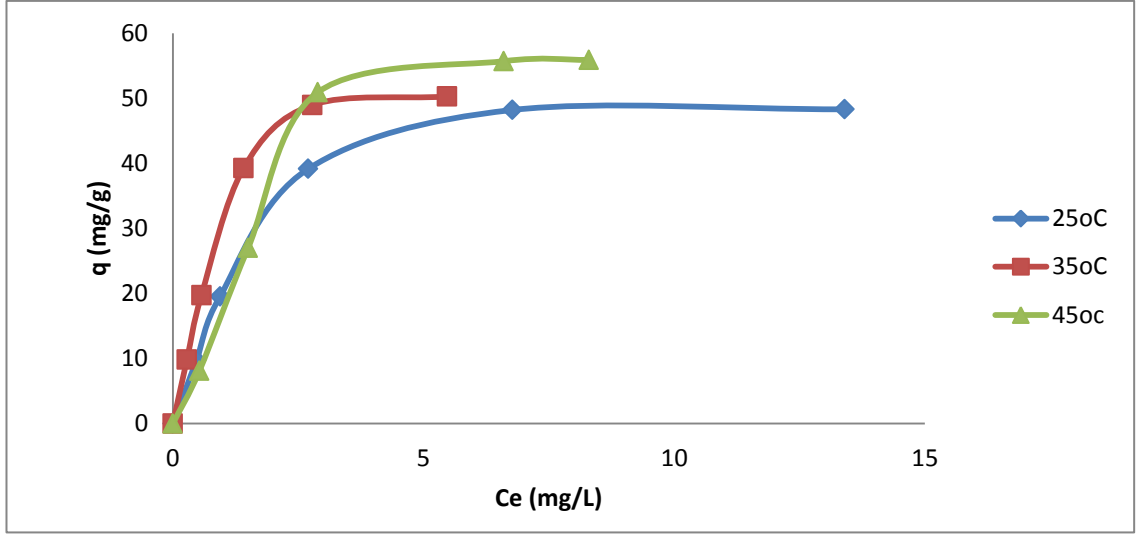
Şekil 4.14 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 35 °C pH=10 izotermi



Şekil 4.15 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 45 °C pH=3 izotermi

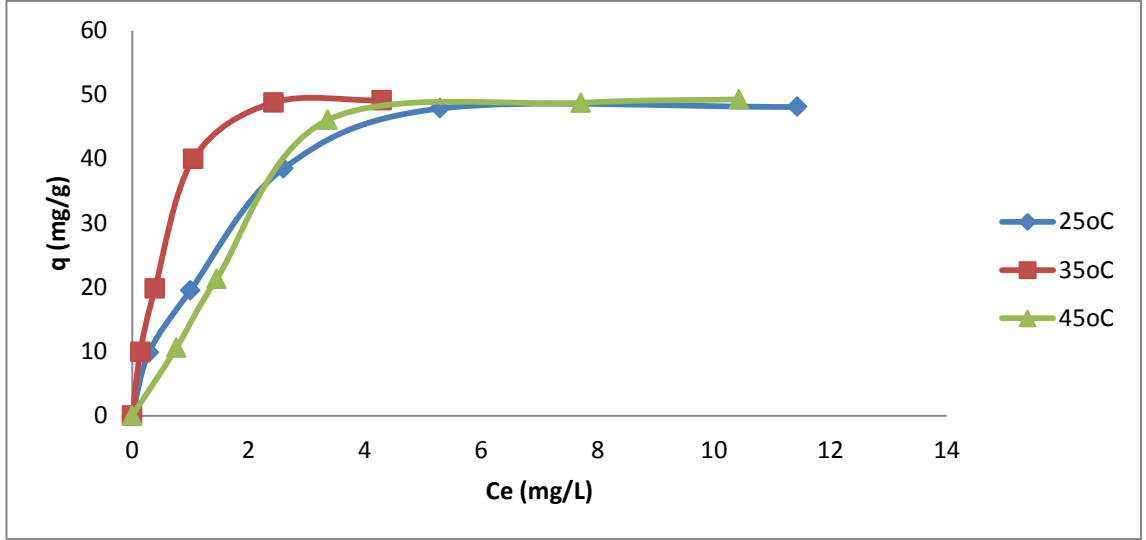


Şekil 4.16 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonu için 45 °C pH=10 izotermi



Şekil 4.17 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklar için pH=3 izotermi

Verilerin grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiş olan pH=3 değerleri için farklı sıcaklıklar (25°C, 35°C, 45°C) için elde edilen izotermelerin Şekil 2.6'de açıklanan izoterm modellerinden tip 1'e uyduğu görülmüştür. Tip I izoterminin yüksek por yapılı adsorplayıcılar için uygun olduğu bilinmektedir. Aktif karbonda bu özellikte olduğu için izoterminden elde edilen bilgi deneyi desteklemektedir.



Şekil 4.18 Aktif karbon üzerine Myclobutanil adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklar için pH=10 izotermi

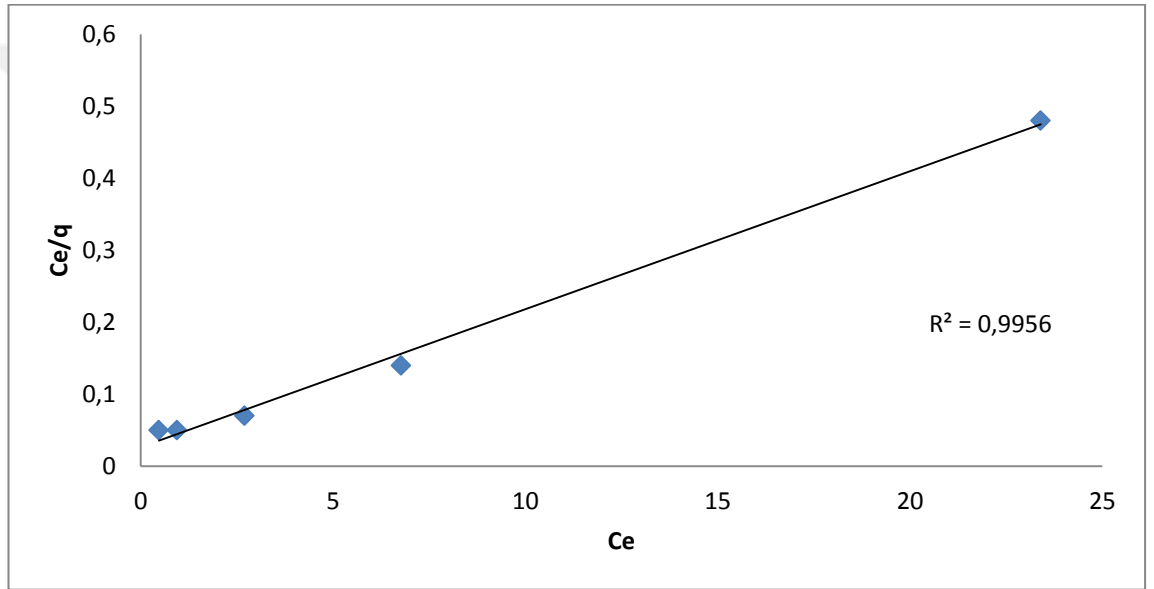
Çalışmalar sonunda elde edilen verilerin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen tüm izotermelerin şekil 2.6'de açıklanan izoterm modellerinden tip 1'e uyduğu görülmüştür. Bu izoterm modeli adsorplayıcı ve adsorplanan arasında yüksek ilginin olduğu adsorpsiyonları açıklamaktadır. Ayrıca aktif karbon, zeolit gibi geniş yüzey alanına sahip gözenekli yapıda olan adsorplayıcılar için genel olarak bu model uygun görülmektedir. Bu çalışmada da aktif karbonun farklı derişimlerde ve farklı sıcaklık ve pH'larda Myclobutanil adsorpsiyonunu I. İzoterm modeline uygun olarak gerçekleştirdiği gözlenmiştir.

4.5 İzoterm Modelinin Belirlenmesi

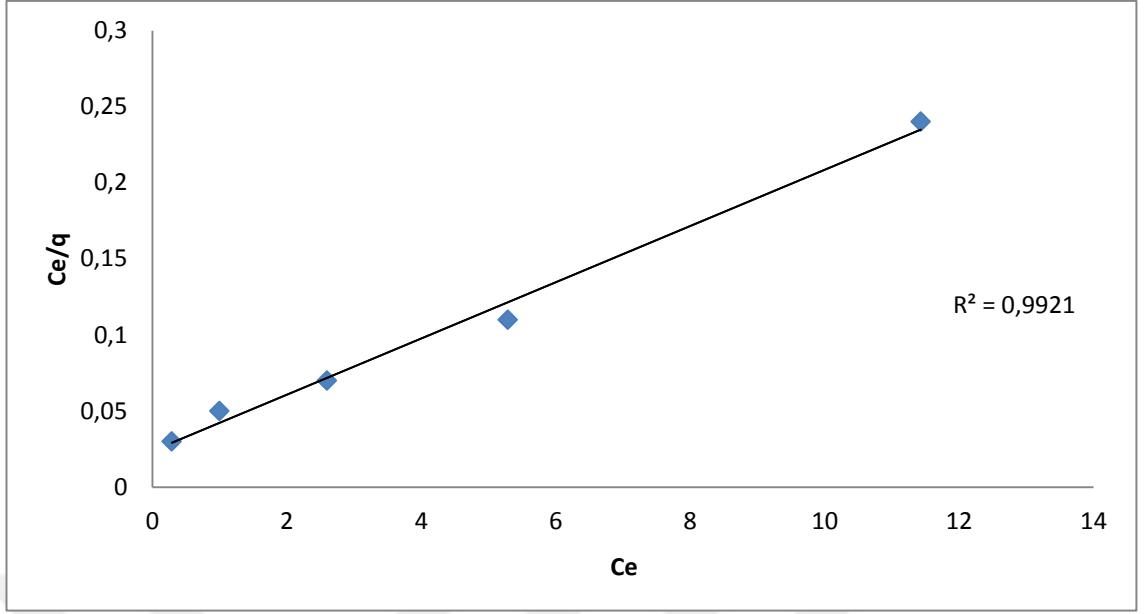
İzoterm modelinin belirlenebilmesi için farklı derişimlerdeki çözeltilerle yapılan adsorpsiyon çalışmasının sonuçları kullanılmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır.

4.5.1 Langmuir izotermi

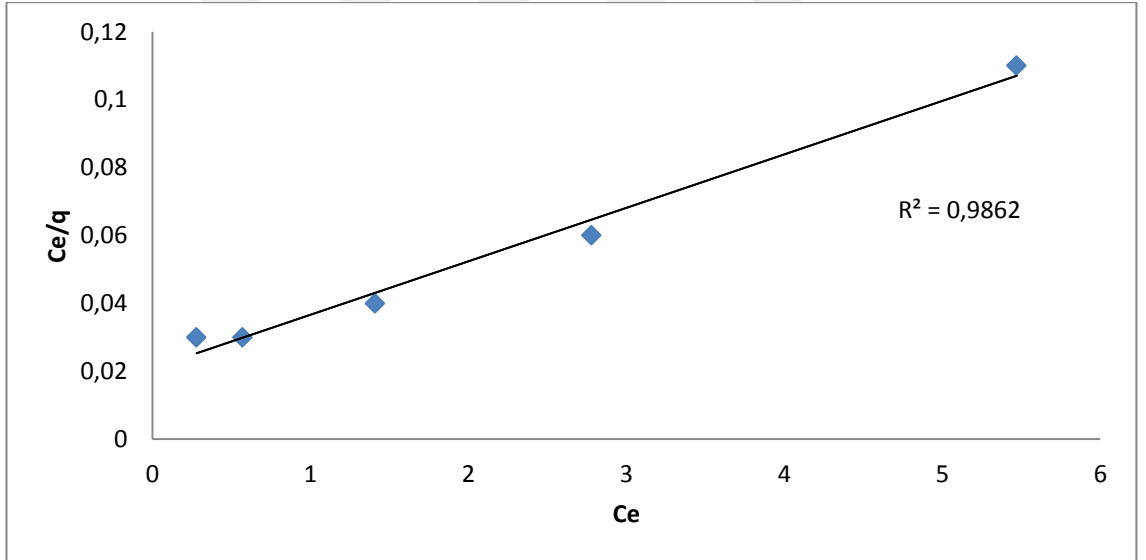
Sonuçların Langmuir izoterm modeline uygunluğunun araştırılması için elde edilen verilerle C_e ve q değerleri hesaplanmış ve (2.11) numaralı eşitlikte verildiği gibi C_e değerine karşı C_e/q değeri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen eğrilerin korelasyon sabitlerine bakılarak elde edilen deneysel sonuçların Langmuir izotermine uyup uymadığı araştırılmıştır. Hesaplamara ait veriler pH=3 için EK 4'te pH=10 için EK 5'te verilmiştir. Şekil 4.19-4.24'de ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir.



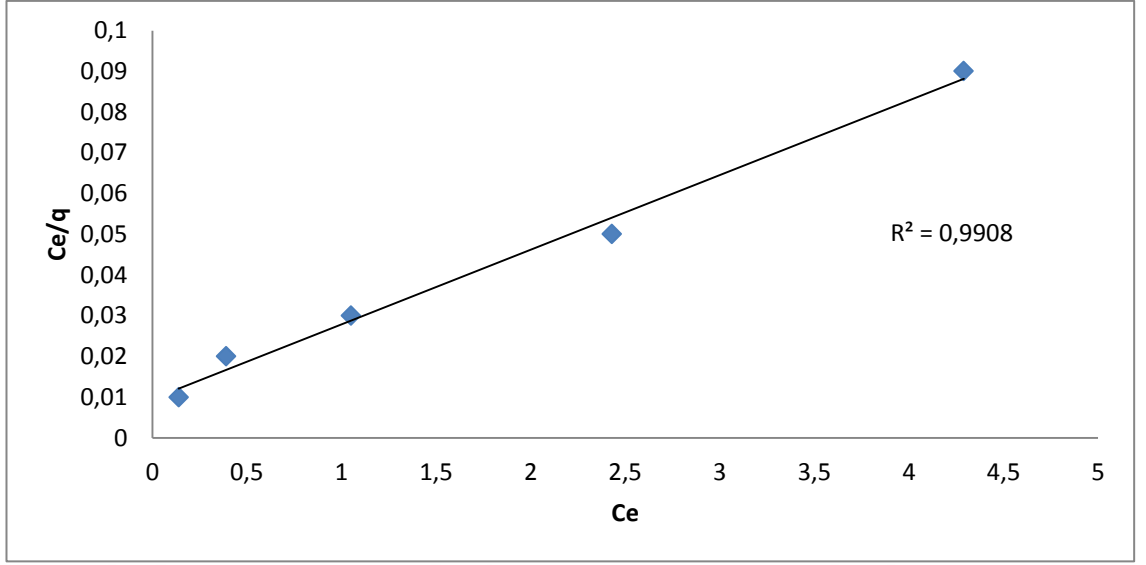
Şekil 4.19 25 °C de pH=3 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi



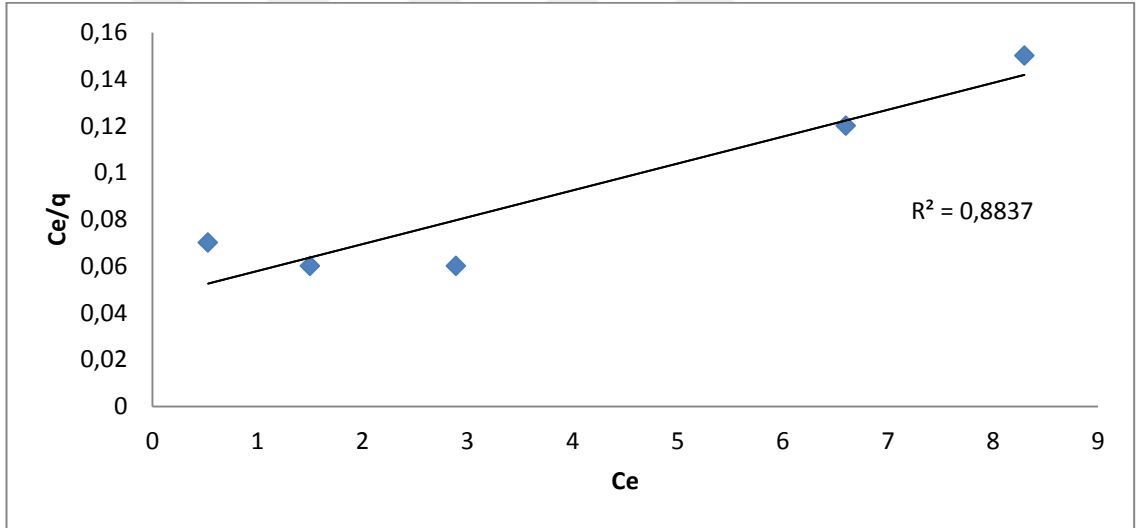
Şekil 4.20 25 °C de pH=10 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi



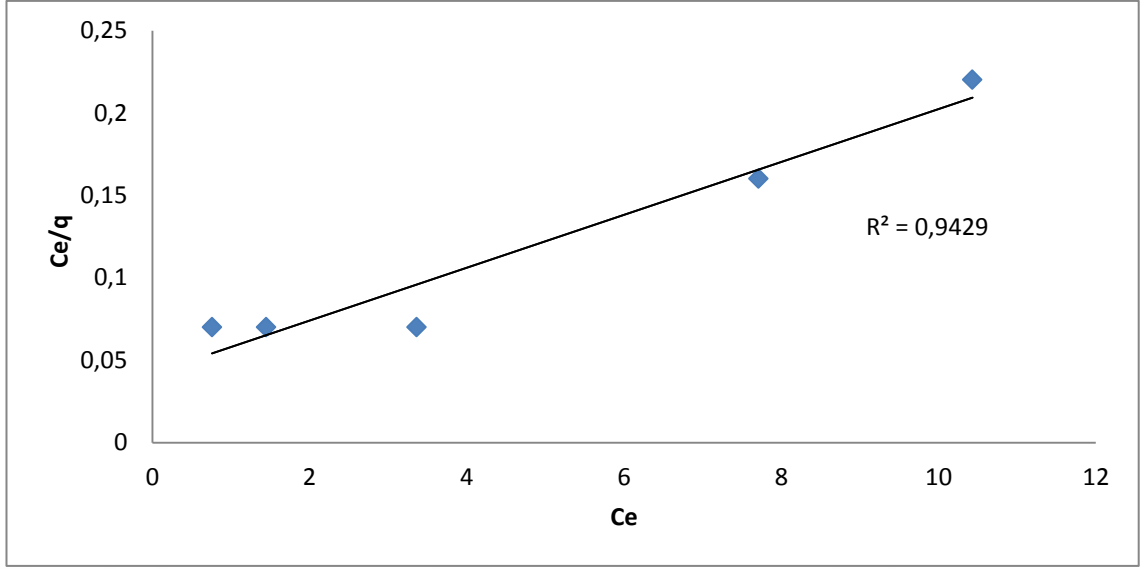
Şekil 4.21 35 °C de pH=3 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi



Şekil 4.22 35 °C de pH=10 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi



Şekil 4.23 45 °C de pH=3 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi

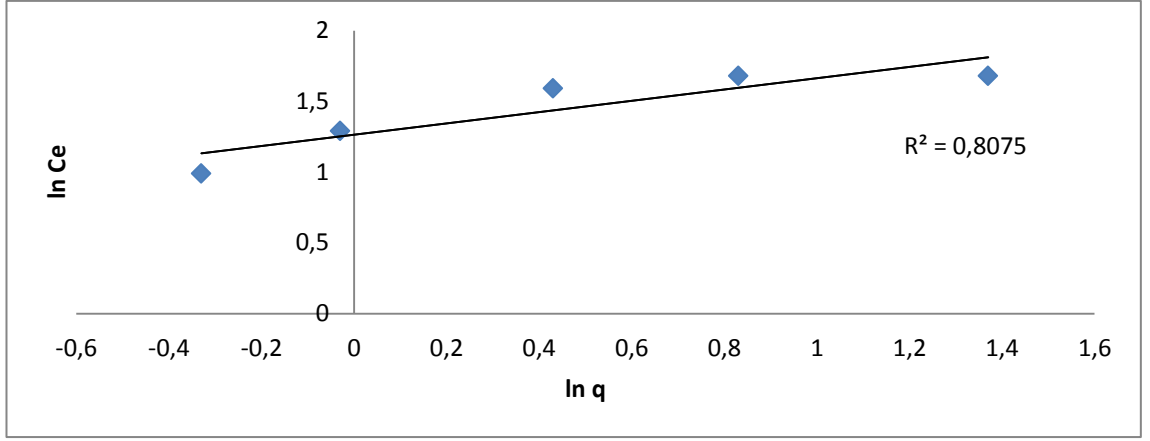


Şekil 4.24 45 °C de pH=10 için C_e 'ye karşı C_e/q değerlerinin değişimi

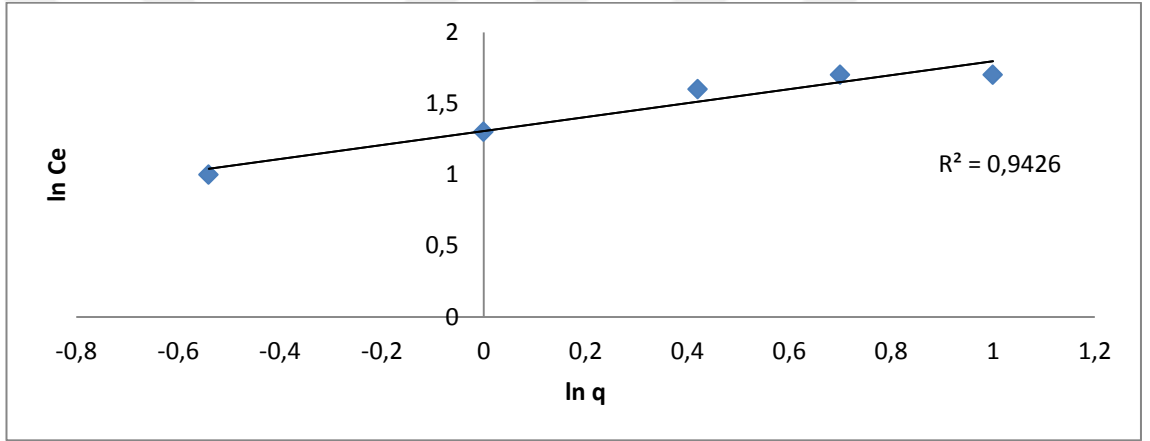
Elde edilen sonuçlardan gerçekleşen adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği R^2 değerlerinin yüksek olduğundan anlaşılmıştır. Burada elde edilen sonuç adsorpsiyonun aktif karbon üzerinde homojen şekilde Myclobutanil iyonlarının tutunduğunu göstermiştir.

4.5.2 Freundlich izotermi

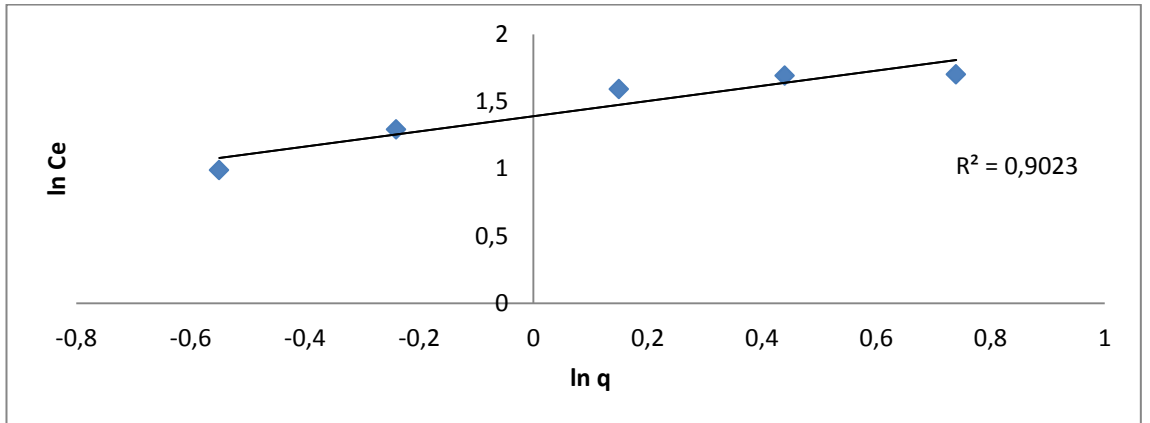
Deney sonuçlarından elde edilen verilerden C_d , q değerleri hesaplanmış ve $\log q$ 'ya karşı $\log C_d$ değeri grafiğe geçirilmiştir Hesaplamara ait veriler pH=3 için ek 6'da pH=10 için ek 7'de verilmiştir. Çizilen grafikler Şekil 4.25-4.30 olarak verilmiştir.



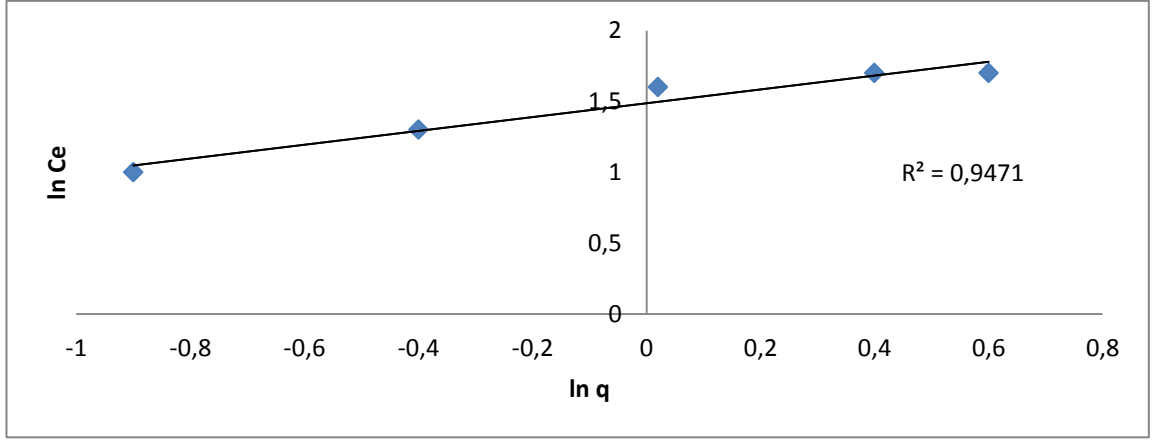
Şekil 4.25 25 °C pH=3 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi



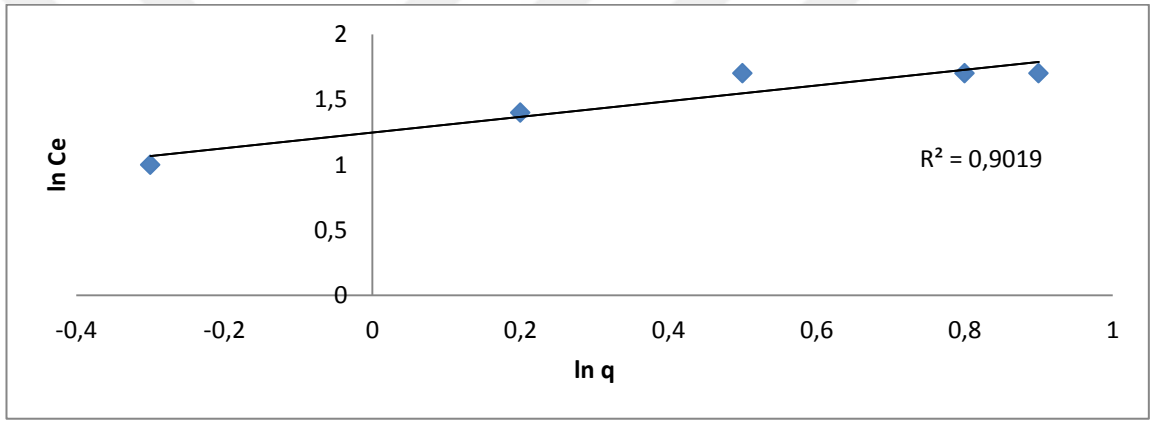
Şekil 4.26 25 °C pH=10 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi



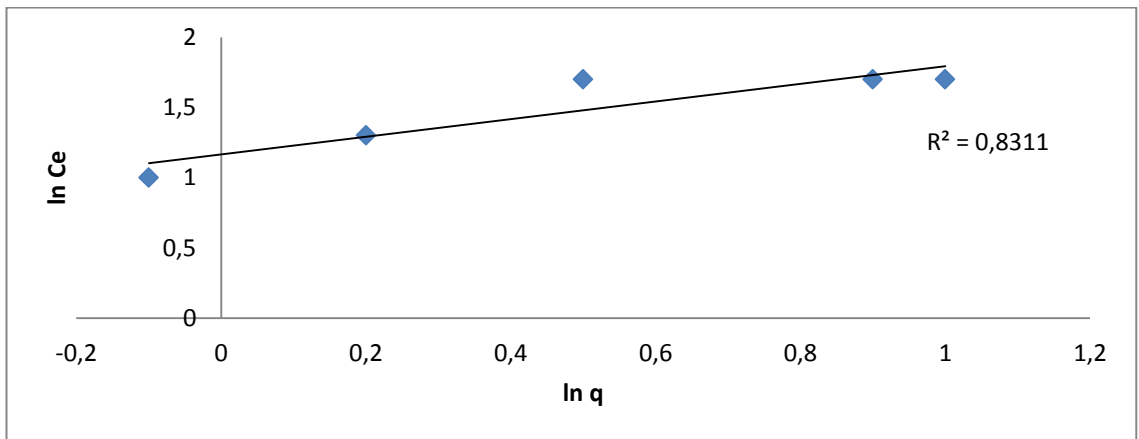
Şekil 4.27 35 °C pH=3 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi



Şekil 4.28 35 °C pH=10 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi



Şekil 4.29 45 °C pH=3 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi



Şekil 4.30 45 °C pH=10 için $\ln q$ 'ya karşı $\ln C_e$ değerlerinin değişimi

Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen veriler çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Langmuir ve Freundlich izotermelerinin sabitleri

Sıcaklık °C	pH	Langmuir izoterm sabitleri				Freundlich izoterm sabitleri		
		R^2	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	R^2	n	K_F [mg/g (L/mg) ^{1/n}]
25	3	0,9956	0,72	52,36	0,07	0,8075	2,5	18,38
	10	0,9921	0,78	54,05	0,06	0,9426	2,04	20,19
35	3	0,9862	0,76	63,29	0,06	0,9023	1,8	24,60
	10	0,9908	1,92	54,64	0,02	0,9471	2,05	30,72
45	3	0,8837	0,25	86,96	0,17	0,9019	1,66	17,68
	10	0,9429	0,38	62,11	0,12	0,8311	1,59	14,66

Deneyler sonunda elde edilen verilerden yola çıkılarak yapılan hesaplamalardan Langmuir ve Freundlich izotermelerinin sabitleri hesaplanmıştır. Burada belirtilen q_{max} değeri maksimum adsorpsiyon kapasitesini vermektedir. 45 °C pH 3 değerinde adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek değere 86.96 mg/g olarak ulaştığı görülmektedir. K_L ise adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki etkileşimi ifade eder. R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında değer almış olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

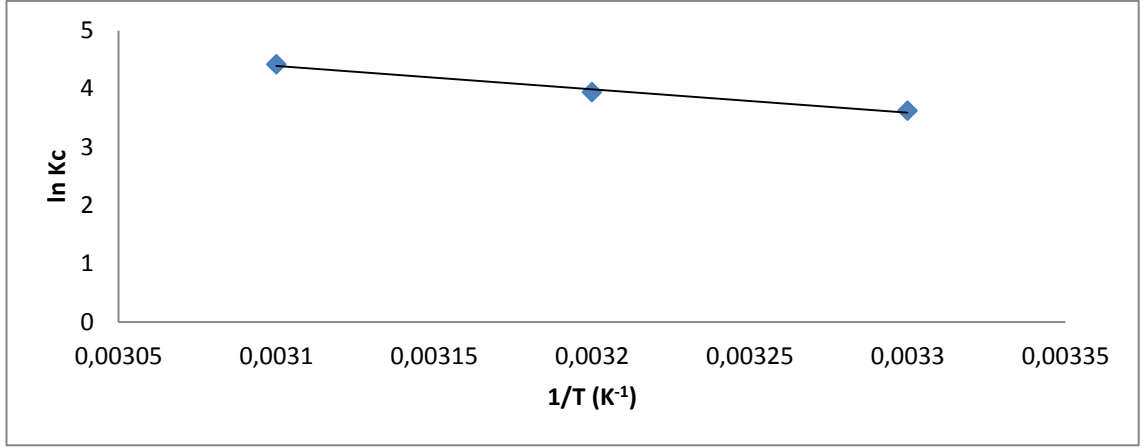
Freundlich izoterminin sabit değerlerinden olan K_F adsorbentin adsorplama kapasitesini belirtmektedir; n ise adsorpsiyonun yoğunluğunu ifade etmek için kullanılır, yüzey ne kadar heterojense değeri o kadar sıfıra yaklaşır. Freundlich izoterminden elde edilen bu sabit adsorplayıcı üzerindeki aktif bölgelerin düşük enerjili heterojenliği ile açıklamaktadır. Bu değer aynı zamanda adsorpsiyonun yoğunluğunun göstergesidir ve 1 ile 10 arasında değer alması adsorpsiyonun verimli olduğuna işaret etmektedir (Küçükgül ve Kutlu 2006, Kayacan 2007). n sabitinin değeri 1’ den az ise adsorpsiyon

kimyasal olarak gerçekleşmiştir, 1'den büyükse adsorpsiyon fiziksel olarak gerçekleşmiştir (Wu 2006). Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre n değerlerinin sıfıra yakın değerlerde olmaması adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyde değil homojen bir yüzeyde gerçekleştiğinin göstergesidir. Bu sonuç korelasyon katsayılarından anlaşılan Langmuir izotermine uyumlu bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini desteklemektedir. Çizelgeden anlaşıldığı üzere n değerleri 1 ve 10 arasındadır, bu durum adsorpsiyonun istemli ve fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir. K_F değerininse en yüksek olduğu deney koşulları 35°C pH 10 olarak kaydedilmiştir.

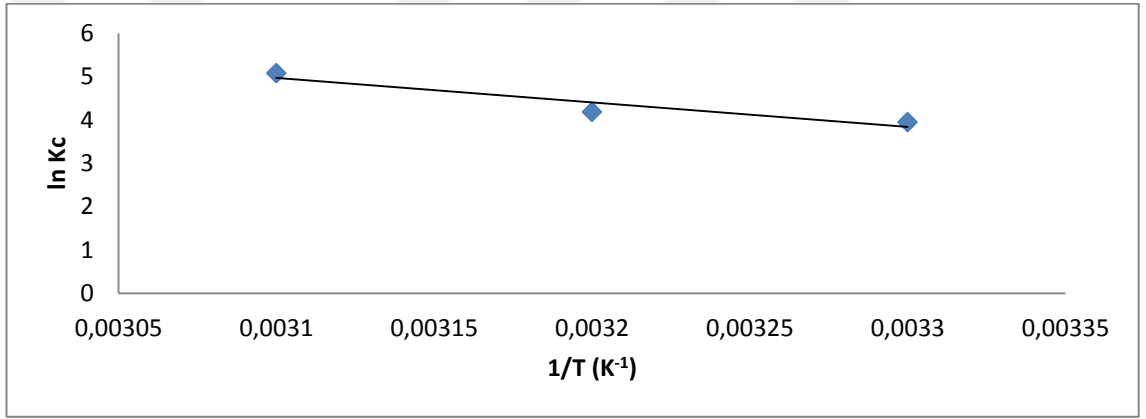
Her iki modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu gözlenmektedir. Langmuir modelinden elde edilen q_{max} ve K_L değerlerinin sıcaklıkla artması adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. Freundlich izoterminden hesaplanan sabitlerin değerlerinin artması da yüksek sıcaklıkta adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. Gerçekleşen sıcaklık artışı adsorpsiyonun gözeneklerde difüzyon hızının artmasıyla yükseldiğini göstermektedir (Al-Godah 2000). Langmuir izotermi homojen adsorpsiyonun göstergesi olduğundan (Fenol ve Martin-Vivaldi 1968, Gonzalez vd.1987), kullanılan aktif karbonun yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağıldığı söylenebilir (Karaman 2010).

4.6 Termodinamik Hesaplamalar

Termodinamik hesaplamalar için K_c değeri (2.7) eşitliğinden faydalanılarak hesaplandıktan sonra, (2.9) eşitliği kullanılarak; sıcaklıkların Kelvin olarak değerlerine karşılık $\ln K_c$ değerleri hesaplanmış ve termodinamik hesaplamalar için şekil 4.31-4.32'de gösterilen grafikler elde edilmiştir. Bu grafikten elde edilen doğrunun eğimi $\frac{\Delta H}{R}$ kayma noktası ise $\frac{\Delta S}{R}$ değeri elde edilmiştir. Sonuçlar çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.31 pH=10 için 1/T'ye karşı lnK_C eğrisi



Şekil 4.32 pH=3 için 1/T'ye karşı lnK_C eğrisi

Çizelge 4.4 Termodinamik parametreler

	(ΔG°) kJ/mol			(ΔH°) kJ/mol	(ΔS°) J mol ⁻¹ K ⁻¹
	25°C	35°C	45°C		
pH 3	-9,79	-10,71	-13,44	-46,98	186,93
pH 10	-8,97	-10,09	-11,69	-33,26	139,62

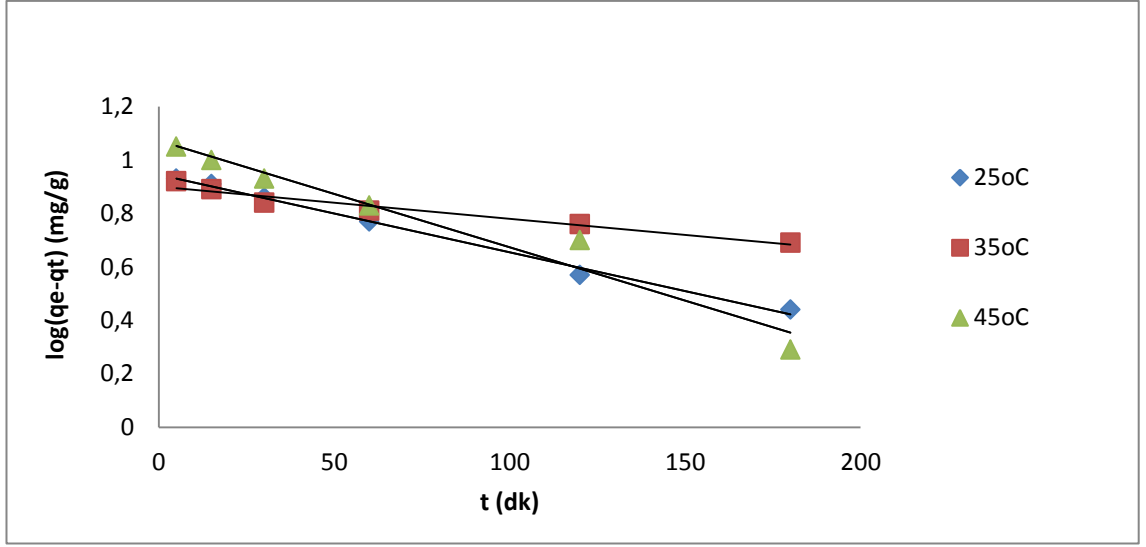
Elde edilen sonuçlarda tüm ΔG° değerlerinin sıfırdan küçük olduğunu görmekteyiz. Bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin göstermektedir. Elde edilen verilerden hesaplanan ΔH° değerlerinin sıfırdan küçük olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° değerleri ise sıfırdan büyüktür, bu durum katı ve çözelti arasındaki düzensizliğin yüksek olduğunu göstermektedir.

Iqbal ve Ashiq (2006) aktif karbon üzerine boya adsorpsiyonunu gösterdikleri çalışmalarında, Ofomaja ve Ho (2007) hurma çekirdeği lifi üzerine sulu çözeltilerden anyonik boya adsorpsiyonunu üzerine yaptıkları çalışmalarda ΔG^0 değerinin negatif olmasının adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunun göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmalarda ve Mondal vd. (2013) bambu yaprağı tozu üzerine cıva adsorpsiyonunu yaptıkları çalışmada ΔH^0 değerinin negatif olmasının adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini açıklamışlardır. Mondal vd. (2013) yaptıkları çalışmada pozitif ΔS^0 değerlerinin adsorplayıcı üzerine adsorplanan maddenin düzensiz olarak tutunduğunun göstergesi olduğunu belirtmiştir.

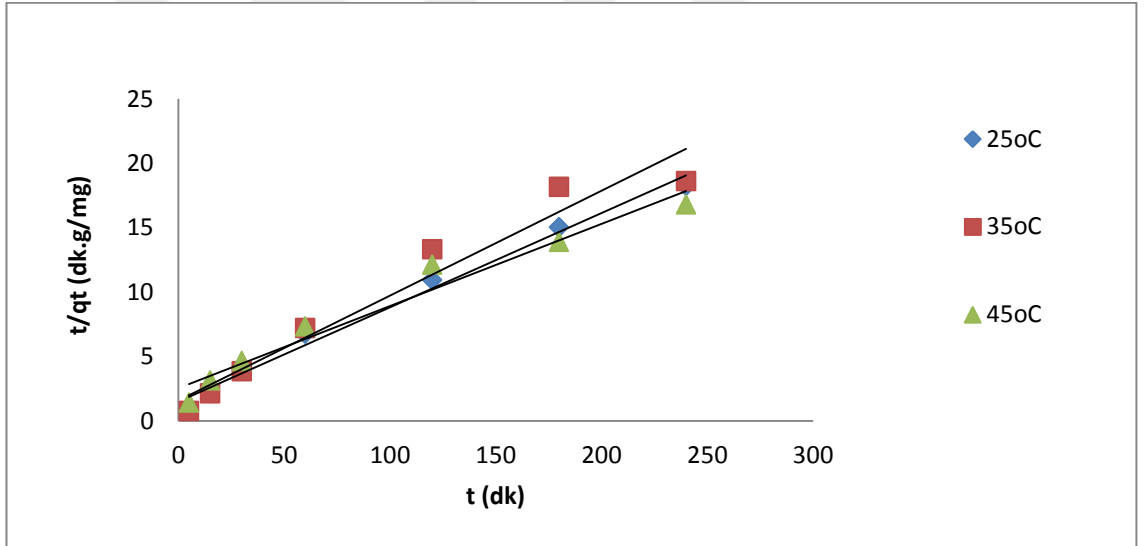
Wu (2006) yaptığı bir çalışmada ΔH^0 değerinin 40 kJ/ mol'den düşük olmasının adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğinin göstergesi olduğunu açıklamıştır. Yapılan çalışmada pH 10 çözeltilerinin ΔH^0 değeri 40kJ/mol'den düşüktür, burada adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Tran vd. (2016) yaptıkları çalışmada entalpinin 10'dan düşük olası durumunda fiziksel adsorpsiyonun adsorplayıcı ve adsorplanan arasında zayıf bir etkileşimle gerçekleştiğini belirtmiştir. Wu aynı çalışmasında ΔG^0 değerinin -20 ve 0 arasında bir değer almasının fiziksel adsorpsiyon göstergesi olduğunu belirtmiştir ki, bu çalışmada elde edilen verilerde bu sınırlar içinde bulunmaktadır. Aktif karbon üzerine myclobutanil adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleşmiştir. Myclobutanil adsorpsiyonunda elde edilen pozitif ΔS^0 değerleri adsorpsiyonda düzensizliğin artışının göstergesidir.

4.7 Adsorpsiyon Kinetiği

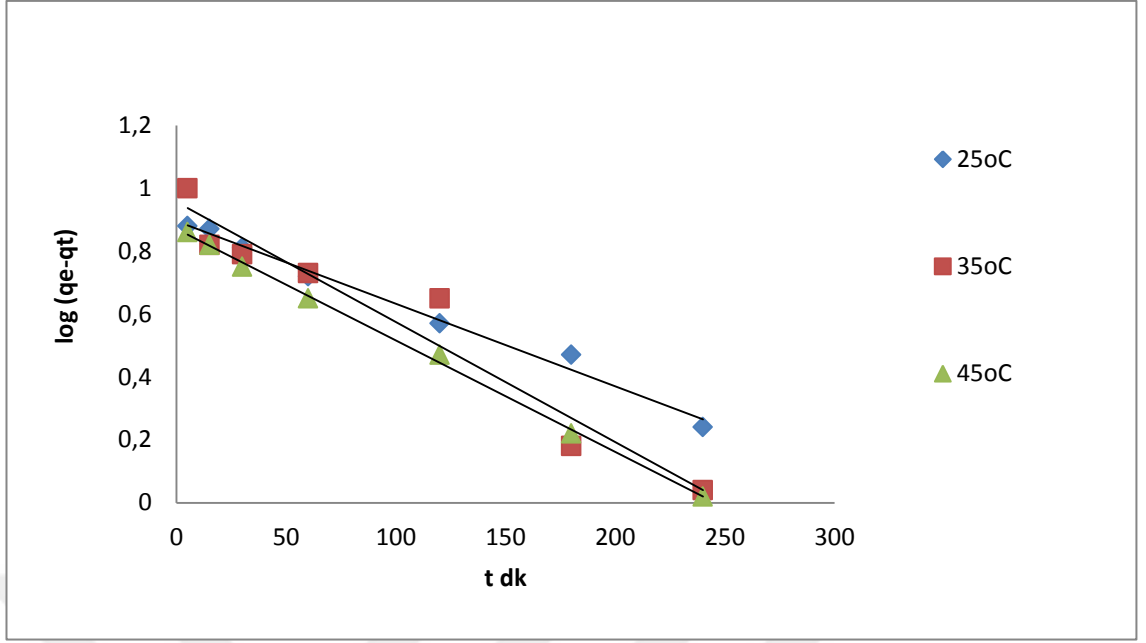
Kinetik modellemenin belirlenmesi için elde edilen veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uygulanmıştır. Elde edilen grafikler şekil 4.33-4.38'de verilmiştir. Bu grafiklerin doğrularından hesaplanan sabitler çizelge 4.5'te verilmiştir.



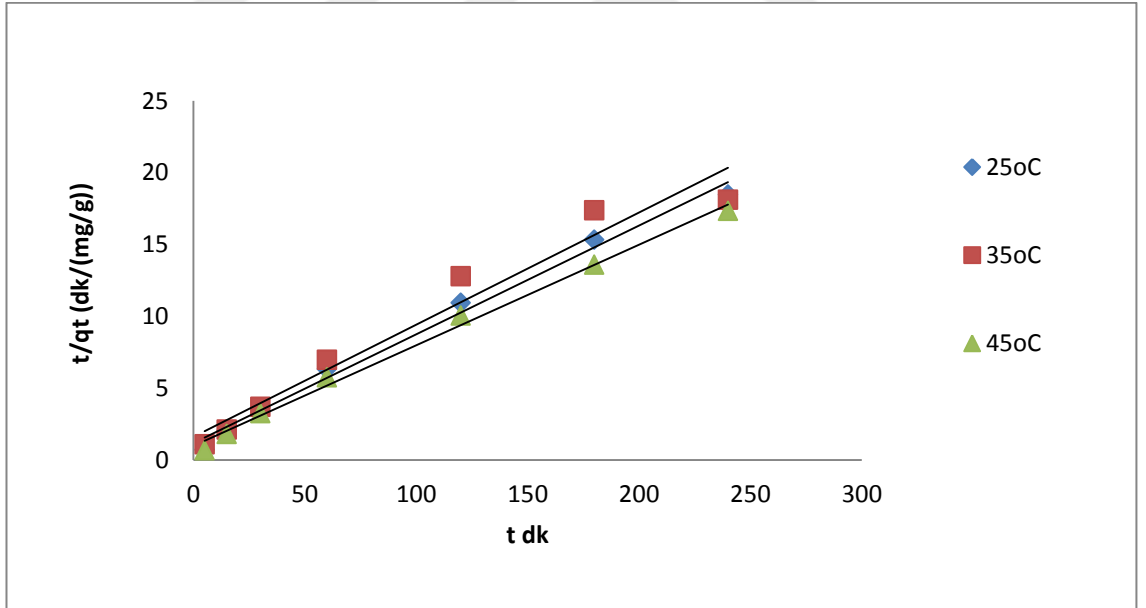
Şekil 4.33 pH=3 için yalancı 1. dereceden hız grafiği



Şekil 4.34 pH=3 için yalancı ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 4.35 pH=10 için yalancı birinci dereceden hız grafiği



Şekil 4.36 pH=10 için yalancı ikinci dereceden hız grafiği

Çizelge 4.5 yalancı birinci derece ve yalancı ikinci dereceden hız denklemleri için hesaplanan parametreler.

pH	Sıcaklık (C ⁰)	k ₁ (min ⁻¹)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci derece		
			Teorik q _e (mg g ⁻¹)	Den. q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Teorik q _e (mg g ⁻¹)	R ²
3	25	0,0067	8,81	14,72	0,9945	0,0036	13,21	0,9825
	35	0,0028	8	14,78	0,9529	0,0042	12,29	0,9516
	45	0,0092	11,82	14,91	0,9587	0,0016	15,67	0,9612
10	25	0,006	7,85	14,72	0,9896	0,0048	13,21	0,9904
	35	0,0088	9	14,78	0,9418	0,0038	12,82	0,9581
	45	0,0081	7,43	14,91	0,9982	0,005	14,29	0,9939

Elde edilen R² değerleri incelendiğinde adsorpsiyonun ikinci derece hız denklemi ile açıklanabileceği anlaşılmıştır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam hareket ettirildiğinden yüzey tabakası kalınlığı azalmıştır. Yalancı ikinci derece denkleminde uyum kimyasal adsorpsiyonu işaret etmektedir. Ancak adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşumunun anlaşılması termodinamik parametrelerle belirlenmektedir (Wu 2006). Kinetik çalışmalarda adsorpsiyonun hangi denkleme uygun olduğunun belirlenmesi için q değerleri karşılaştırılmaktadır (Şahan 2007). Buna göre deneysel ve teorik q değerlerinin birbirine yakın olması beklenmektedir. çizelge 4.5’de açıkça görüldüğü üzere yalancı ikinci derece hız denkleminde elde edilen teorik q değerleri, deneysel q değerlerine yakındır. Bu durum adsorpsiyonun yalancı ikinci derece hız denkleminde uyumunun bir başka göstergesidir.

5. SONUÇ

Yapılan çalışmada, tarımda verime odaklanmış uygulamalarla, canlılığın en önemli ihtiyacı olan su kaynaklarının pestisitler tarafından sinsice kirletildiğine, küresel ısınmayla birlikte azalan su kaynakları göz önüne alındığında nasıl bir tehlikenin ortasında olduğumuza dikkat çekilmiştir. En önemli gıda kaynağımız olan tarımsal üretimin vazgeçilmezi olan bu kimyasalların sularımızdan nasıl arıtılacağı tartışılmıştır. Günümüzün en önemli adsorplayıcılarından olan aktif karbonla yaygın kirleticilerden biri olan Myclobutanil pestisitinin adsorpsiyonu incelenmiştir.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri olan pH değeri hem adsorplayıcıyı hemde adsorplanan maddenin kimyasını etkilediği için, her asidik ve bazik pH değerleri için ayrı ayrı çalışılmıştır. Bu bağlamda denge süresi çalışmalarında farklılık elde edilmemiş ve hem asidik hem bazik ortamda adsorpsiyonun dengeye 8 saat içinde ulaştığı kaydedilmiştir.

Denge çalışmasından sonra hesaplanan yüzde giderim değerlerinde tüm koşullarda yüksek giderim sağlanmıştır. Sayısal anlamda ise en yüksek giderime 45°C’de ve pH değeri 3 olan çözeltide ulaşılmıştır. Ancak değerler birbirine yakın olduğu için her koşulda aktif karbonun Myclobutanil pestisit etken maddesini etkili biçimde adsorplayabildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Yüzde giderim sonuçlarından anlaşılan yüksek adsorpsiyon kapasitesinin anlaşılabilmesi için izoterm çalışmaları yapılmıştır. Buna göre adsorpsiyon izotermelerinden I. İzoterm tipine uygun olduğu gözlenmiştir. Bu izoterm tipi en sık rastlanılan izoterm şeklidir. Genel olarak aktif karbon gibi yoğun ve mikrogözenekli adsorplayıcıların kullanıldığı adsorpsiyon işleminin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bu izoterme uyan adsorpsiyonların tek tabakalı olarak düşük bağıl basınç altında gerçekleştiği anlaşılmaktadır. İzoterm çalışmasından elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygulanmıştır. Bu izotermelerin korelasyon katsayıları incelendiğinde adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uygun

gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden faydalanılarak hesaplanan katsayılarından elde edilen bulgular sonunda Langmuir sabitlerinden $q_{\max}$ ve K_L değerlerinin sıcaklıkla artması adsorpsiyonun yüksek sıcaklıkta hızlandığını göstermiştir. Önceki hesaplamalardan yüzde giderim değerlerinde de sıcaklığın yükselmesiyle adsorpsiyonun arttığı belirlenmiştir. Ayrıca K_L değerinin 1 ile 10 arasında değerler alması adsorpsiyonun fiziksel ve istemli olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Aynı zamanda bu değer verimli bir adsorpsiyona da işaret etmektedir.

Termodinamik parametrelerden ΔG^0 değerleri sıfırdan küçüktür bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. ΔH^0 değerleri de sıfırdan küçük bulunmuş, bu durumda adsorpsiyonun egzotermik olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. ΔS^0 değerleri ise sıfırdan büyüktür ve bu durum adsorpsiyonda adsorplayıcı ve çözelti arasındaki düzensizliğe işaret etmektedir. Yapılan hesaplamalarda ΔG^0 değerleri -20 ve 0 arasında değerler almıştır ki bu durumda yine adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Kinetik modelleme için yapılan çalışmalarda elde edilen R^2 değerleri ile teorik ve deneysel q değerlerinin karşılaştırılması sonunda gerçekleştirilen adsorpsiyonun yalancı ikinci derece denklemine uyduğu saptanmıştır. Hareketli ortamda gerçekleştirilen adsorpsiyonun yüzey tabakası kalınlığını azattığı anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmaruzzaman, M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48-67.
- Ahmaruzzaman M. and Gupta V.K., 2011. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50,13589-13613.
- Akhtar, M., Hasany, S.M., Bhangar, M.I. and Iqbal, S. 2007. Low Cost Sorbents for the Removal of Methyl Parathion Pesticide from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, 66,1829-1838
- Akkaya, G. 2012. Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmadde Ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması Ve Karakterize Edilmesi. Dicle Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır.
- Aksu, Z. and Yener, J. 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols onto Various Sorbents. *Waste Management*, 2, 695-702.
- Akyıldız, H. 2007. H_3PO_4 Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Al Hattab, M.T. and Ghaly, A.E. 2012a. Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis. *Journal of Environmental Protection*, 3,431-453.
- Al Hattab, M.T., and Ghaly, A.E. 2012b. Sequential Remediation Processes for Low Level Pesticide Wastewater. *Journal of Environmental Protection*, 3, 150- 163.
- Al-Godah, Z. 2000. Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research*, 34 (17), 4295-4303.
- Al Momani, F.A, Gamal, El-Din, M., Smith, D.W., Bhandari, A and Hutchinson S.L. 2004. Pesticides and Herbicides. *Water environmental research*,. 76, 1775-1856.
- Alegria, H.A. and Shaw, J.T. 1999. Rain deposition of pesticides in coastal waters of the south atlantic bight. *Environmental. Science. Technology*, 33, 850-856.
- Ali, I. and Gupta, V.K. 2007. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1, 2661-2667.
- Anonim. 2009. İlaç-Alet Hizmetleri Dairesi Başkanlığı Kayıtları Tarım İlaçları Kullanım Bilgileri. TC Tarım ve Köy işleri Bakanlığı, Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü.

Anonymous. 1963. Web Sitesi: <http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/basit-bir-aritma-sistemi-nasil-calisir> Erişim tarihi: 24.05.2017.

Anonymous. 1998. Web Sitesi: http://www.healthgoods.com/Drinking_Water_Filter_Buying_Guide_s/150.htm Erişim Tarihi: 24.05.2017

Anonymous. 1999. Web Sitesi: <http://www.gettyimages.com/detail/news-photo/basins-of-the-sand-filtration-plant-water-supply-of-hamburg-news-photo/629437809#basins-of-the-sand-filtration-plant-water-supply-of-hamburg-germany-picture-id629437809> Erişim Tarihi: 24.05.2017.

Anonymous. 2000. Pesticides In Drinking Water, US Environmental Protection Agency, U.S. EPA Office of Ground Water and Drinking Water, Washington.

Anonymous. 2001. Web Sitesi: https://en.wikipedia.org/wiki/Langmuir_adsorption_model Erişim Tarihi: 04.05.2017.

Anonymous, 2003. European Agchem Market Declines. Agrow, 416: 9.

Anonymous. 2004. Web Sitesi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/myclobutanil#section=Top> Erişim Tarihi: 05. 11.2017.

Anonymous. 2004. Web sitesi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/myclobutanil#section=Non-Human-Toxicity-Excerpts> Erişim Tarihi: 05.11.2017

Anonymous. 2005. Web Sitesi: http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat2_5.htm Erişim Tarihi: 24.05.2017.

Anonymous. 2012. Web Sitesi: <http://www.rayfull.com/UploadFiles/PDF2013681341263.pdf> Erişim Tarihi: 17.01. 2018

Arslan, S. 2009. Bitkisel kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Ayaz, A. ve Yurttagül, M. 2012. Besinlerdeki toksik ögeler-II. Sağlık Bakanlığı, Yayın No: 727. İkinci Basım. 40 s., Ankara.

Babel, S. and Kurniawan, T. A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Journal of Hazardous Materials, 97, 219-243.

- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., and Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469-2479.
- Bal, A., Özkahraman B., Gök M.K. ve Acar I. 2014. Sodyum Akrilat Esaslı Hidrojel Ve Kriyojellerin Şişme, Adsorpsiyon Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(7), 258-265.
- Bansal, R.C. and Meenakshi, G. 2005. *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis. Newyork.
- Baran, E. 2012. Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green Ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kilis 7 aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kilis.
- Barbash, J.E. and Resek, E.A. 1996. *Pesticides in ground water: distribution, trends, and governing factors*. AnnArbor Press: Chelsea, MI, 588.
- Basta, A.H., Basta A.H., Fierro V., El-Saied H. and Celzard A. 2009. 2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresource Technology*. 100, 3941-3947.
- Başbüyük, M. and Forster C.F. 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon red bl-n) and live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316.
- Başpınar, H., Durmusoglu, E. ve Yıldırım, E.M. 2010. Türkiye’de tarım ilaçları üretim ve kullanımı. Turkey agricultural engineering VII Technical Congress, 11-15 January 2010, Ankara.
- 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(3), 251-273.
- Bhatnagar, A. and Minocha, A.K. 2006. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - a review. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, 203-217.
- Brent, K.J. and D.W. Hollomon, 1998. *Fungicide Resistance: The Assessment of Risk*. FRAC Monograph. No. 2, GCPF, Brussels.
- Bulut, S., Erdoğan, S.F., Konuk, M. and Cemek, M. 2010. The Organochlorine pesticide residues in the drinking waters, of Afyonkarahisar. Turkey. *Ekoloji*, 74, 24-31.
- Cebeci, M.S. ve Güler Ü.A. 2012. Doğal Ve Aktifleştirilmiş Anaerobik Çamur Kullanılarak Metilen Mavi Boyasının Biyosorpsiyonu: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(41), 13-28.

- Cederlund, H., Börjesson E., Lundberg D., Stenström J. 2016. Adsorption of Pesticides with Different Chemical Properties to a Wood Biochar Treated with Heat and Iron. *Water, Air and Soil Pollution*, 227: 203
- Celeiro, M., Facorro R., Dagnac T., Vilar V.J.P. and Llompart M. 2017. Photodegradation of multiclass fungicides in the aquatic environment and determination by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 19181-19193.
- Chen, H. and Wang A. 2009. Adsorption Characteristics of Cu(II) From Aqueous Solution Onto poly(acrylamide)/attapulgitic composite. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 223-231.
- Cheng, C., Di S, Chen L., Zhang W., Diao J. and Zhou Z. 2017. Enantioselective Bioaccumulation, Tissue Distribution, and Toxic Effects of Myclobutanil Enantiomers in *Pelophylax nigromaculatus* Tadpole. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65, 3096–3102.
- Chingombe, P., Saha B. and Wakeman R.J. 2005. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*. 43, 3132–3143.
- Chiou, M.-S. and Li H.-Y. 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads. *Journal of Hazardous Materials*, B93, 233-248.
- Chowdhury, S., Mishra R., Saha P. and Kushwaha P. 2011. Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isosteric Heat of Adsorption of Malachite Green onto Chemically Modified Rice Husk. *Desalination*, 265,159-168.
- Chu, H.C. and Chen, K.M. 2002. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass. *Process Biochemistry*, 37, 595-600.
- Cooper, P.F. 2001. Historical aspects of wastewater treatment. In *Decentralized sanitation and reuse concepts, systems and Implementation*. Edited by Lens P., Zeeman G. and Lettinga G., IWA Publishing, London (UK). 11-38.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 9 (7), 1061-1085.
- Crini, G., Saintemarie A.E., Rocchi S., Fourmentin M., Jeanvoine A., Millon L., Morin-Crini N. 2017. Simultaneous removal of five triazole fungicides from synthetic solutions on activated carbons and cyclodextrin-based adsorbents. *Heliyon*, 3, 00380.
- Dabrowski, A. 2001. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93,135-224.
- Delen, N. , 2008. *Fungisitler*. Nobel Yayınevi, İzmir.

- Delen, N., Tosun N., Reduced sensitivity in *Botrytis cinerea* to thiram and mancozeb. XIth International Botrytis Symposium, June, 23-27 1996 Wageningen, Programme and Book of Abstracts. 31.
- Demirci, F., Maden S. 2006. Triazole Grubu Fungisitlerin Buğday Tohumlarında Çimlenme ve Çıkışa Etkileri. Tarım Bilimleri Dergisi, 12, 144-150.
- DPT. T.C. Devlet Planlama Teşkilatı. 2001. Beş Yıllık Gelişmenin Sekiz Planı, Kimyasal Endüstri (Pestisitler) Özel Komisyon Raporu. Ankara.
- DPT. T.C. Devlet Planlama Teşkilatı. 2008. Dokuzuncu Plan Geliştirilmesi. Kimya Endüstrisi Özel Komisyon, Gübreler-Pestisit Çalıştırma Grup Raporu. Ankara.
- Durmuşoğlu, E., 2003. Tarım ilaçlarının yetkili kişilerce uygulanmasının gerekliliği. Tarımsal Savaş Uygulamalarında Sorunlar ve Çözümler Çalıştayı, 8-9 Aralık 2003, İzmir. E.Ü.Z.F. Tarım Makinaları Bölümü Çalıştaylar Dizisi. 7, 137-138.
- Durmuşoğlu, E., 2007. Kontrolsüz ve bilinçsiz pestisit kullanımının neden olduğu sorunlar ve çözüm önerileri. Hasad, 32, 32-36.
- Durmuşoğlu, E., Tiryaki O., Canhilal R. 2010. Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği, 7, 11-15.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y. 1999. Temel Üniversite Kimyası. Gazi Üniversitesi, 441, Ankara.
- Faust, S.D. and Aly, O.M. 1987. Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworth.
- Fenol, P. and Martin Vivaldi, J.L. 1968. Anales de quimica, 64, 7782.
- Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in the solution. The Journal of Physical Chemistry, 57, 385–470.
- Freundlich H. 1926. Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London.
- Fontana, F., 1777. Memorie di Matematica e di Fisica della Societa Italiana, 1 Z. 679.
- Foo K.Y. and Hameed B.H. 2010. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. Journal of Hazardous Materials, 175, 1-11.
- Föhl, A. and Hamm, M. 1985. Die Industriegeschichte des Wassers. VDI-Verlag, 151-152, Düsseldorf.
- Frankland, A. 1869. Summary of weakly return of birth, death and causes of death in London during the year 1868. Eyre and Spottisweek, London.

- Gilliom, R.J., Barbash J.E., Kolpin D.W. and Larson S.J. 1999. Occurrence of Pesticides in Shallow Groundwater of the United States: Initial Results from the National Water-Quality Assessment Program Environmental Science Technology. 33, 164A-169.
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez M., Socias-Viciano M., del-Rey Bueno F. and García-Rodríguez, A. 1987. Journal of Chemical Technologie and Biotechnology, 39, 19.
- Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. and Suhas, 2009. Low cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment e a review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 39, 783-842.
- Gupta, V.K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S., Nayak A. 2011. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. Water Research 45, 4047- 4055.
- Güvenç, D., Aksoy, A. 2007. Poliklorlu bifenillerin toksikolojisi. Veteriner Hekimler Derneği Dergisi. 78: 18-25.
- Hamdaoui, O. 2006. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. Journal of Hazardous Materials, 135, 264–273.
- Hameed, B.H.,Salman J.M. and Ahmad A.L. 2009. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date Stones. Journal of Hazardous Materials, 163, 121-126
- Hassler, J. 1967. Activated Carbon. Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 1998. Kinetic Models For The Sorption of Dye From Aqueous Solution by wood. Trans IchemE, 76, Part B.
- Ho, Y. S. and McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34, 450–465.
- Ho, Y. S. 2004. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. Scientometrics, 59(1), 171-177.
- Ho, Y. S., 2006. Review of second order modelsfor adsorption systems. Journal of Hazardous Metarials, B136 681-689.
- Honga, S., Wena, C., Hea, J., Gana, F., Ho, Y.S. 2009. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. Journal of Hazardous Materials. 167, 630-633.
- Iqbal, M.J. and Ashiq, M.N. 2006. Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions on Activated Charcoal. Journal of Hazardous Materials B139:57–66
- Jaycock, M.J., Parfitt, G.D. 1981. Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood Ltd, Onichester.

- Kantarcı, M., 2007. Global BKÜ Pazarı ve Ar-ge. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, 25-26 Ekim 2007, Ankara. TMMOB Kimya ve Ziraat Mühendisleri Odaları. Bildiri Kitabı, 13-23.
- Karaman, İ. 2010. Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu Ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Kayacan, S. 2007. Kömür Koklarla sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Kayser, H. 1881. Wied. Ann. Phys. 12 Z. 526.
- Kipling, I.I. 1965. Adsorption from solutions of Non – Electdytes, Academic Press, N. Y., London.
- Kolpin, D.W., Barbash J.E., Gilliom R.J. 1998. Occurance of Pesticides in Shallow Groundwater of the United States: İntial Results From National Water Quality Programme. Environmental science technology. 32, 558—566.
- Krishnani, K.K. and Ayyappan, S. 2006. Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosic agrowastes. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 188, 59-84.
- Krzywicki, K.M. 1983. RH-53866: definitive oral LD50 in male and female rats, dermal LD50 in male and female, rabbits, and skin and eye irritation in male rabbits. Rohm and Haas Company. Unpublished DAS Report.
- Krzywicki, K.M. and Bonin R. 1984. RH-53,866 technical: definitive dermal LD50 in male and female rabbits, and skin and eye irritation in rabbits. Rohm and Haas Company. Unpublished DAS Report No. 84R-134A&B. Submitted to WHO by Dow AgroSciences. No. 83R-125A&B. Submitted to WHO by Dow AgroSciences.
- Kurniawan, TA., Chan, G.Y.S. Lo, W.H. and Bebel, S. 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366, 409-426.
- Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S. 2006. Çinko Ve Bakırın Sulu Çözeltide Aktif Karbonla Tekli Adsorpsiyonu. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi, 8(2), 21-30.
- Laetz, C.A., Baldwin, D.H., Collier, T.K., Hebert, V., Stark, J.D. and Scholz, N.L. 2009. The synergistic toxicity of pesticide mixtures: implications for risk assessment and the conservation of endangered pacific salmon. Environmental Health Perspectives, 117, 348-353.

- Laidler, K.J. 1993. *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, p. 309.
- Lagergren, S.Y. 1898 Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar*, 24:1–39.
- Langmuir, I. 1918. *J. Am. Chem. Soc.* 40 Z. 1461.
- Larson, S. J., Capel P.D., Majewski M.S. 1997. *Pesticides in Surface Waters: Distribution, Trends, and Governing Factors*; Ann Arbor Press: Chelsea, MI, 373.
- Lin, S.H. and Juang, R.S. 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *Journal of Environmental Management*, 90, 1336-1349.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S. 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater. *Equilibrium and kinetic studies. Industrial Crops and Products*, 28, 294–302.
- Lorbeer, J.W., Delen N., Tosun, N. 2001. Chemical control. In: Maloy, O. C. and Murray, T. D., eds., *Encyclopedia of Plant Pathology*. 2, 199-203. John Wiley and Sons, Inc.
- Lowitz, T. 1786. *Crell's Chem. Ann.* 1 Z. 211.
- Lussier, M.G., Shull J.C., Miller D.J., 1994. Activated carbon from cherry stones, *Carbon*, 32, 1493-1498.
- Marin, F. C., Alvarez-Merino M. A., Moreno-Castilla, C. 1996. Microporous activated carbons from a bituminous coal. *Fuel*, 8, 966-970.
- Mathur, N., Pandey, G., Jain, G.C. 2010. Pesticides: A review of the male reproductive toxicity. *Journal of Herbal Medicine and Toxicology*, 4, 1-8.
- Majewski, M. S. and Capel P. D. 1995. *Pesticides in the Atmosphere: Distribution, Trends, and Governing Factors*; Ann Arbor Press: Chelsea, 214.
- McDouGall, G.J. 1991. The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 109-120.
- McKay, G., 1996. *Use of Adsorbents For The Removal of Pollutions From Wastewater*. CRC Press, New York, 186s.
- Memon, G.Z., Bhanger M.I., Akhtar M., Talbur F.N. And Memon J.R. 2008. Adsorption of Methyl Parathion Pesticide from Water Using Watermelon Peels as a Low Cost Adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 138, 616-621.

- Memon, G.Z., Moghal M., Memon J.R., Memon N.N., Bhanger M.I. 2014. Adsorption of Selected Pesticides from Aqueous Solutions Using Cost effective Walnut Shells. *IOSR Journal of Engineering* 04 (10), 2278-8719
- Mnif, W., Hassine, A.I.H., Bouaziz, A., Bartegi, A., Thomas, O., Roig, B., 2011. Effect of endocrine disruptor pesticides: a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8, 2265-2303.
- Mohan, D. and Pittman Jr C. U. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 762–811
- Mohan, D. and Pittman Jr C. U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53.
- Mondal, D.K., Nandi B.K., Purkait M.K. 2013. Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 891–898.
- Moore, G.E. 2005. Myclobutanil primary skin irritation in rabbit. The Dow Chemical Company. Unpublished DAS Report No. 050403. Submitted to WHO by Dow AgroSciences.
- Morrison, R.D., Murphy M.E., Chan P.K. 1984. RH-53,866 technical: acute oral LD50 in male mice. Rohm and Haas Company, Spring House, PA, USA. Unpublished DAS Report No. 84R-153. Submitted to WHO by Dow AgroSciences.
- Morrison, R.D., Romanello A.S., Krzywicki K.M., Hazelton G.A. 1986. RH-3866 technical: definitive oral LD50 in male and female mice. Rohm and Haas Company, Spring House, PA, USA. Unpublished DAS Report No. 86R-088 A&B. Submitted to WHO by Dow AgroSciences.
- Mullin, C.A., Frazier M., Frazier J.L., Ashcraft S., Simonds R., Engelsdorp D., Pettis J. S. 2010. High Levels of Miticides and Agrochemicals in North American Apiaries: Implications for Honey Bee Health. *PLoS ONE* 5, e9754.
- NG, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G. 2003. Equilibrium Studies for the Sorption of Lead From Effluents Using Chitosan. *Chemosphere*, 52, 1021- 1030
- Nizamani, S.M., Bajeer M.A., Sherazi S.T.H., Bhanger M.I. 2012. Adsorption and Leaching Potential of Imidacloprid Pesticide through Alluvial Soil. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 604-611.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53, 655-665.

- Noon, R.A.M. Gibbard and P.J. Northwood. 1988. "Ferrax" seed treatment - Disease control and growth benefits. Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference-Pests and Disease, 941-946.
- Ofomaja, A.E. and Ho, Y.S. 2007. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*, 74, 60-66.
- Okay, O.S., Karacık, B., Başak, S., Henkelmann, B., Bernhöft, S., Shcramm, K.W. 2009. PCB and PCDD/F in sediments and mussels of the Istanbul Strait (Turkey). *Chemosphere*, 76, 159-166.
- Okay, O.S., Karacık, B., Henkelmann, B., Shcramm, K.W. 2011. Distribution of organochlorine pesticides in sediments and mussels from the Istanbul strait. *Environmental Monitoring and Assessment*, 176, 51-65.
- Özacar, M., Şengil, İ.A., Türkmenler, H. 2008. Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal*, 143 (1-3), 32-42.
- Özmen, Y., 2007. AB Müktesabatına göre hazırlanan bitki koruma ürünlerinin piyasaya arzı ile ilgili yönetmelik'in genel bir değerlendirilmesi. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, 25-26 Ekim 2007, Ankara. TMMOB Kimya ve Ziraat Mühendisleri Odaları. Bildiri Kitabı, 1-12.
- Öztürk, S., 2007. Tarım İlaçları. Genisletilmiş 2. Baskı. Ak Basımevi, İstanbul.
- Park, D., Yun Y.S., Park J.M. 2010. The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.
- Patterson, S., Murray, H. 1970. Clays, Industrial Minerals and Rocks. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, 185-200.
- Pose-Juan, E., Sanchez-Martin M.J., Andrades M.S., Rodriguez-Cruz M.S., Herrero-Hernandez E. 2015. Pesticide residues in vineyard soils from Spain: spatial and temporal distributions. *Science of The Total Environment*, 514, 351-358.
- Purna, K.B., Sharma B., Hussain N., Das M.R. 2017. Magnetically recoverable Fe₃O₄/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect. *Chemosphere*, 168, 1058-1067.
- Rissouli, L., Benicha M., Chafik, T., Chabbi M., 2017. Decontamination of water polluted with pesticide using biopolymers: Adsorption of glyphosate by chitin and chitosan. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (12), 4544-4549
- Rodríguez-Cruz, M.S., Herrero-Hernández E., Ordax J.M., Marín-Benito J.M., Draoui K., Sánchez-Martín M.J. 2011. Adsorption of pesticides by sewage sludge, grape

marc, spent mushroom substrate and by amended soils. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 92, 933-948.

Rosen, M.J. 1988. Surfactants and interfacial phenomena. Sec. Edi., John Wiley & Sons, 39-42.

Roy, G.M. 1994. Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries. CRC Press, 1994,1.

Sahan, A., 2007. Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.

Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, 1151, Ankara.

Saussure, T., 1814. Gilbert's Ann. Phys. 47 Z. 113.

Savcı, S. 2010. Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasötiklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Doktora tezi. Çukurova Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.

Scheele, C.W., 1773. Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, Ostwald's Klassiker der exakten Wiss. 58 1894.

Shimizu, Y., Tokiwa T., Nakayoshi N. 1987. RH-59,090, RH-59,089, RH-58,812, RH-58-813: acute oral toxicity study in mice. Nippon Experimental Medical Research Institute Company, Inc. Unpublished DAS Report No. 87RC-069. Submitted to WHO by Dow AgroSciences.

Simonin, J.P. 2016. On the comparizon of Pseudo-first order ad Pseudo-second order rate laws in the modelling of adsorption kinetics. Chemical Engineering Journal, 300, 254-263.

Singh, T.S. and Pant, K.K. 2003. Equal Kinetic And Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina. Seperation and Purification Technolog, 26 , 139-147.

Smith, J.M. 1981. Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, New York.

Stavitskaya, S.S. 2000. Catalytical properties of active carbon and the mean factors determining them, 1st Carbon Confeence on Carbon, Vol II, Berlin-Germany.

Şamdan, C.A., 2013. Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

- Tabb, M.M., Blumberg, B. 2006. New modes of action for endocrine-disrupting chemicals. *Molecular Endocrinology*, 20, 475-482.
- Tran, H. N., You S. J., Chao H. P., 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2671–2682.
- Tswett, M.S. 1990. *Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works*, Elis Horwood Ltd.
- Türkoğlu, S. 2010. Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılara Adsorpsiyonu Ve Katının Mikrodalga Rejenerasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Turabi, M.S., 2004. Türkiye Cumhuriyeti’nde Tarımsal İlaç, Tesçil ve Ruhsat Sistemi. Tarımsal İlaçlar ve Organik Tarım Konf., KTMMOB ZMO, 9 Haziran 2004, Lefkosa, KKTC.
- Turabi, M.S., 2007. Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildirileri, 25-26 Ekim 2007, Ankara, 50-61.
- Uluozlu, O.D., Sarı, A., Tuzen, M., Soylak, M. 2008. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass, *Bioresource Technology*, 99: 2972–2980.
- Ulusoy, Ş., Özden Ö. 2015. Pesticide Risks of Seafood in Turkey. *Journal of Food and Health Science*, 1, 19-32.
- Valickova, M., Dercoa J., Simovicovab K. 2016. Removal of selected pesticides by adsorption. *Acta Chimica Slovaca*. 1, 25-28.
- Vijayarakhavan, K. and Yun, Y.-S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266-291.
- Volesky, B., 2007. Biosorption and me. *Water Research*, 41, 4017 – 4029.
- Vukcevic, M.M., Kalijadis A.M., Vasiljevic T.M., Babic B.M., Lausevic Z.V., Lausevic M.D. 2015. Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 214, 156-165.
- Walls, D., Smith P.G., Mansell M.G. 1996. Pesticides in groundwater in Britain. *International Journal of Environmental Health Research*, 6, 55-62.

- Wiesmann, U., Choi, I.S., Dombrowski, E.M. 2006. Historical Development of wastewater collection and treatment, In: Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Wilson, J.S. and Tsunehiro, O. 2004. To Spray or not to spray: Pesticides, banana exports, and food safety. Food Policy. 29, 131-146.
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. Adsorption of Acid Dyes On Chitosan –Equilibrium Isotherm Analyses. Process Biochemistry, 39:693-702.
- Wu, C.H. 2006. Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. Journal of Hazardous Materials, 144, 93-100.
- Yağız, A. 2016. Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ordu Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ordu.
- Yalçın, D., Gürses, A., Doğan, Ç. and Sözübilir, M. 2004. The adsorption Kinetics of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) onto powdered active carbon. Adsorption, 10, 339-348
- Yan, B., Li J., Li H.Y., Gao J., Wang A. W., Ren G.Y., Ma H., X. 2016. Crystal structure and thermodynamic properties of myclobutanil. The Journal of Chemical Thermodynamics, 101, 44–48.
- Yoshida, M. and McGregor D. 2014. MYCLOBUTANIL. Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR), 357-405.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak Y., Güzel F. 2003. Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite. Water research, 37, 948-952.
- Yun, C. H., Park Y. H., Park C. R. 2002. Contribution of inorganic components in precursors to porosity evolution in biomass-based porous carbons. Carbon. 41, 2009-2012.
- Yücel, Ü. 2008. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine etkileri. Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü
- Zhang, D., Wu Y., Zhang X., Zhu Y. 2017. Persistence of myclobutanil and its impact on soil microbial biomass C and dehydrogenase enzyme activity in tea orchard soils. Eurasian Journal of Soil Science, 6, 106-113.

EKLER

EK 1 Myclobutanil -MATERIAL SAFETY DATA SHEET	78
EK 2 pH=3 çözeltilerinde denge zamanı belirlemek için yapılan deneyin derişim değerleri.....	86
EK 3 pH=10 çözeltilerinde denge zamanı belirlemek için yapılan deneyin derişim değerleri.....	87
EK 4 pH=3 için çizilen İzotermmler ve Langmuir denklemi için hesaplanan deneysel veriler.	88
EK 5 pH=10 için çizilen İzotermmler ve Langmuir denklemi için hesaplanan deneysel veriler.	89
EK 6 pH=3 için çizilen Freundlich denklemi için hesaplanan deneysel veriler.	90
EK 7 pH=10 için çizilen Freundlich denklemi için hesaplanan deneysel veriler.	91

EK 1 Myclobutanil -MATERIAL SAFETY DATA SHEET

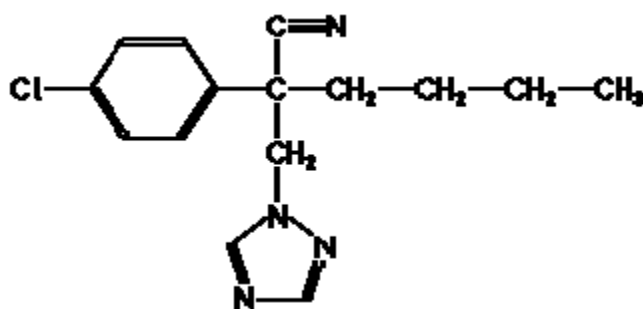
1. CHEMICAL PRODUCT IDENTIFICATION

Product Name: Myclobutanil

Molecular Formula: C₁₅H₁₇ClN₄

Molecular Weight: 288.78

Structural Formula:



Chemical Name: (RS)-2-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile
(IUPAC)

Form: liquid

Colour: Brown or Yellow

Odour: Strongly pungent.

CAS No.: 88671-89-0

2. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

Composition CAS No. Content %

Myclobutanil 88671-89-0 95.0

Other Ingredients 5.0

3. HAZARDS IDENTIFICATION

Primary Routes Of Exposure: Eye contact, skin contact, inhalation

Inhalation: Repeated or prolonged inhalation of dust is possibly harmful.

Eye Contact: Direct contact with material can cause the following: substantial irritation

Skin Contact: Prolonged or repeated skin contact can cause the following: slight skin irritation

Ingestion: Material is possibly harmful if swallowed.

Delayed Effects: Repeated overexposure to the active ingredient in this material can cause the following: adverse reproductive effects and embryofetotoxic effects.

4. FIRST AID MEASURES

Inhalation: Move subject to fresh air.

Eye Contact: Flush eyes with a large amount of water for at least 15 minutes. See a physician.

Skin Contact: Wash affected skin areas thoroughly with soap and water. Consult a physician if irritation persists.

Ingestion: If swallowed, give 2 glasses of water to drink. Consult a physician. Never give anything by mouth to an unconscious person.

Note to physician: If swallowed, careful evacuation of the stomach is advisable.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Flash Point: 42°C(solvent)

Extinguishing Agents: Use the following extinguishing media when fighting fires involving this material: carbon dioxide, dry chemical, or water spray.

Personal Protective Equipment: Wear self-contained breathing apparatus and full protective gear.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal cautions:

Be careful to completely avoid skin or eye contact. Do not splatter on oneself or bystanders. Soak up liquid with absorbent and shovel into waste container. Safety glasses or goggles, rubber gloves, shoes plus socks, long-sleeved shirt, and long pants.

Cleaning methods: Generously cover the contaminated areas with common, household detergent. Using a stiff brush and small amounts of water, work the detergent into the remaining spilled material forming slurry.

Land spill or leak:

Remove as much as possible by absorbing with inert material. Remove any contaminated soil. Place in closed, labeled containers and store in a safe place to await disposal. Seal drum and dispose of contaminated material in a facility permitted for hazardous waste.

Deactivating Chemicals: Bentonite, Fuller's Earth.

7. HANDLING AND STORAGE

Handling: Do not breathe spray mist. Take all precautions to avoid personal contact. Wear suitable protective clothing.

Store: Do not store this material near food, feed or drinking water. Store in a well ventilated

8. EXPOSURE CONTROL/PERSONAL PROTECTION

Engineering Controls: If needed, use local exhaust to keep exposures to a minimum.

Eye/face protection: Chemical tight goggles, full faceshield in addition if splashing is possible.

Skin protection: Protective clothing as needed, impervious gloves, apron and arm covers. User should verify impermeability under normal conditions of use prior to general use.

Respiratory protection: Use MSHA-NIOSH approved respirator for pesticides. Where potential exposure under the use conditions necessitates higher level of protection, use a full-face positive pressure air supplied respirator.

Other/general protection: Eyewash station and safety shower in work area.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance: Slight yellow solid

Odor: Odorless

Boiling point: 202-208°C.

Melting point: 63-68°C.

Vapor Pressure: 213×10^{-3} Pa

Specific gravity: 1.22 g/cc @ 23°C

Solubility in water: 142mg/l(25°C)

pH: Not applicable .

10. STABILITY AND REACTIVITY

Stability: Stable at room temperature.

Incompatibility Materials: strong oxidizing agents, particularly concentrated nitric acid.

Hazardous polymerization: Will not occur.

Conditions to avoid: Avoid contact with strong oxidizing agents, particularly concentrated nitric acid.

Combustion products of dry material: Carbon dioxide, carbon monoxide, chlorine,

hydrogen chloride.; possible trace amounts of nitrogen oxides, and other toxic and noxious fumes.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Acute studies

Oral LD50 – rat: 2290 mg/kg (female); 1600 mg/kg (male)

Oral LD50 – mouse: 1910 mg/kg (male; 1840 mg/kg (female)

Dermal LD50 – rabbit: >5000 mg/kg

Inhalation LC50 – rat: >5.1 mg/L for 4 hr.

Skin Irritation – rabbit: no irritation.

Eye irritation – rabbit: severe irritation (FIFRA Classification)

moderate irritation (EEC Classification)

Sensitization – guinea pig: Allergic response observed (FIFRA Classification)

Not a sensitizer (EEC Classification)

The following data is based on the active ingredient.

Reproductive/Developmental Effects

No evidence of teratogenicity was observed in studies with rats and rabbits.

Embryotoxicity was observed at 94 mg/kg/day and above in the rat developmental toxicity study; maternal toxicity was observed at 313 mg/kg/day and above. The overall NOEL was 31 mg/kg/day in rats.

Embryotoxicity was observed at 200 mg/kg/day in the rabbit developmental toxicity study; maternal toxicity was observed at 60 mg/kg/day and above. The overall NOEL was 20 mg/kg/day in rabbits.

Systemic toxicity was observed at 200 and 1000 ppm in the rat two-generation reproduction study; minimal reproductive effects and testicular atrophy were observed at 1000 ppm (50 mg/kg/day). The NOEL for reproductive effects was 200 ppm (10 mg/kg/day) in rats.

Myclobutanil -MATERIAL SAFETY DATA SHEET

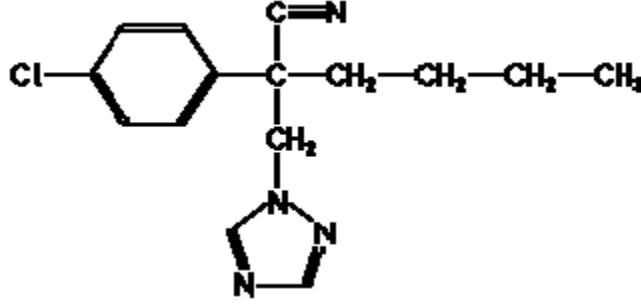
KİMYASAL ÜRÜN TANIMLAMASI

Ürün ismi: Myclobutanil

Moleküler Formül: C₁₅H₁₇ClN₄

Molekül Ağırlığı: 288.78

Yapısal Formül:



Kimyasal İsim: (RS)-2-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile (IUPAC)

Form: sıvı

Renk: Kahverengi veya sarı

Koku: Keskin kip.

CAS No.: 88671-89-0

1. BİLEŞİMİ / İÇİNDEKİLER HAKKINDA BİLGİ

Kompozisyon	CAS No	İçerik %
Myclobutanil	88671-89-0	95.0
Diğer içerik		0.5

2. TEHLİKE TANITIMI

Maruz kalmanın Birincil Yolları: Göz teması, cilt teması, teneffüs

Soluma: Tozların tekrarlanması veya uzun süre solunması muhtemelen zararlıdır.

Gözle temas: Malzeme ile doğrudan temas, aşağıdakilere neden olabilir: irritasyon

Cilt ile temas: Uzun süreli veya tekrarlanan cilt teması aşağıdakilere yol açabilir: hafif cilt tahrişi

Yutma: Yutulması halinde materyal muhtemelen zararlıdır.

Geciktirilen Etkiler: Bu maddedeki etkin maddeye tekrar tekrar aşırı maruz kalma, aşağıdakilere yol açabilir: olumsuz üreme etkileri ve embriyo-fetotoksik etkiler.

3. İLK YARDIM TEDBİRLERİ

Solunması: Temiz havaya çıkın.

Gözle temas: Gözleri bol miktarda su ile en az 15 dakika yıkayın. Bir doktora görün.

Deri Teması: Etkilenen cilt bölgelerini sabun ve su ile iyice yıkayın. Tahriş devam ederse doktora başvurun.

Yutma: Yutulduğunda, içmek için 2 bardak su verin. Bir doktora danışın. Bilinci yerinde olmayan birisine asla ağız yoluyla hiçbir şey vermeyin.

Doktora not etme: Yutulduğunda, mideye dikkatli tahliye yapılması önerilir.

4. YANGINLA MÜCADELE ÖNLEMLERİ

Parlama noktası: 42 °C (solvent)

Söndürücü Maddeler: Bu materyali içeren yangınlarla mücadelede aşağıdaki yangın söndürme araçlarını kullanın: karbondioksit, kuru kimyasal ya da su spreyi.

Kişisel Koruyucu Donanım: Teneffaz kişisel koruyucu solunum maskeleri takın.

5. KAZALARA KARŞI ALINACAK ÖNLEMLER

Kişisel uyarılar:

Deriyle veya gözle temasından tamamen kaçınmaya dikkat edin. Kendinize veya etrafınızdaki insanlara sıçramayın. Sıvıyı emici ve kürekle atık kabına kadar ıslatın. Koruyucu gözlükler veya gözlükler, lastik eldivenler, ayakkabı artı çoraplar, uzun kollu gömlekler ve uzun pantolonlar.

Temizleme yöntemleri:

Kirlenmiş alanları genel, ev tipi deterjanlarla cömertçe örtün. Sert bir fırça ve az miktarda su kullanarak, deterjanı kalan dökülen malzemeye sürtünerek bulamaç haline getirin.

Arazi dökülmesi veya sızıntı:

İnert bir madde ile emilerek, mümkün olduğunca uzaklaştırın. Kirlenmiş toprakları temizleyin. Kapalı etiketlenmiş kaplara koyun ve atılmayı bekleyecek güvenli bir yerde saklayın. Silindir kapatın ve kirlenmiş materyali tehlikeli atıklara izin verilen bir atmosfere atın.

Kimyasalları Kapatma: Bentonit, Fuller'in Toprakları.

6. TAŞIMA VE DEPOLAMA

Kullanım: Sprey sisi solumayın. Kişisel temastan kaçınmak için tüm önlemleri alın.

Uygun koruyucu giysiler giyin.

Depolama: Bu malzemeyi gıda, yem ya da içme suyunun yakınında saklamayın. İyi havalandırılmış bir yerde saklayın

7. MARUZ KALMA KONTROLÜ / KİŞİSEL KORUNMA

Mühendislik Kontrolleri: Gerekirse maruz kalmaları minimum seviyede tutmak için lokal egzoz kullanın.

Göz / yüz koruması: Kimyasallara dayanıklı gözlükler, sıçrayabilme özelliğine sahipse ek yüz koruması.

Cildin korunması: Gerektiğinde koruyucu giysi, geçirimsiz eldiven, önlük ve kol kapakları. Kullanıcı, genel kullanımdan önce normal koşullar altında sızdırmazlığı doğrulamalıdır.

Solunum koruması: Pestisitler için MSHA-NIOSH onaylı respiratör kullanın. Kullanım koşullarındaki potansiyel maruziyetin daha yüksek seviyede korunması gerektiğinde, tam yüz pozitif basınçlı havayla beslenen bir solunum cihazı kullanın.

Diğer / genel koruma: Göz yıkama istasyonu ve çalışma alanındaki güvenlik duşu.

8. FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLER

Görünüş: Hafif sarı katı

Koku: Koksuz

Kaynama noktası: 202-208 °C.

Erime noktası: 63-68 ° C.

Buhar Basıncı: 213×10^{-3} Pa

Özgül ağırlık: 1.22 g / cc @ 23 ° C

Suda özünürlük: 142mg / l (25 °C)

pH: Uygulanamaz

9. KARARLILIK VE REAKTİVİTE

Kararlılık: Oda sıcaklığında kararlıdır.

Uyumsuzluk Malzemeleri: güçlü oksitleyici ajanlar, özellikle konsantre nitrik asit.

Tehlikeli polimerizasyon: Oluşmaz.

Kaçınılması gereken koşullar: Güçlü oksitleyici ajanlar, özellikle de konsantre nitrik asit ile temastan kaçının

Kuru yanma ürünleri: Karbondioksit, karbon monoksit, klor,

hidrojen klorür.; olası az miktarda azot oksitleri ve diğer toksik ve zararlı dumanları.

10. TOKSİKOLOJİK BİLGİLER

Akut çalışmalar

Oral LD50 - sıçan: 2290 mg / kg (dişi); 1600 mg / kg (erkek)

Ağızdan LD50 - fare: 1910 mg / kg (erkek; 1840 mg / kg (dişi)

Dermal LD50 - tavşan:> 5000 mg / kg

Solunum LC50 - sıçan: 4 saat boyunca> 5,1 mg / L

Deri tahrişi - tavşan: tahriş yok.

Göz tahrişi - tavşan: ciddi tahriş (FIFRA Sınıflandırması)

İlımlı tahriş (AET Sınıflandırması)

Hassasiyet - kobay: Allerjik tepkiler gözlendi (FIFRA Sınıflaması)

Duyarlılaştırıcı değil (AET Sınıflandırması)

Aşağıdaki veriler aktif bileşene dayanmaktadır.

Üreme / Gelişim Etkileri

Sıçanlarda ve tavşanlarda teratojenisite ile ilgili herhangi bir kanıt bulunmamaktadır.

Embriyotoksisite, sıçan gelişimsel toksisite çalışmasında 94 mg / kg / gün ve üzerinde gözlenmiştir; maternal toksisite 313 mg / kg / gün ve üstünde gözlendi. Sıçanlarda genel NOEL 31 mg / kg / gün idi.

Tavşan gelişimsel toksisite çalışmasında 200 mg / kg / gün embriyotoksisite gözlenmiştir; maternal toksisite 60 mg / kg / gün ve üstünde gözlendi. Toplam NOEL tavşanlarda 20 mg / kg / gün idi.

Sıçanlı iki nesil üreme araştırmasında 200 ve 1000 ppm'de sistemik toksisite gözlenmiştir; 1000 ppm'de (50 mg / kg / gün) minimal üreme ve testis atrofisi gözlenmiştir. Üreme etkileri için NOEL, sıçanlarda 200 ppm (10 mg / kg / gün) idi (<http://www.rayfull.com> 2012).

**EK 2 pH=3 Çözeltilerinde Denge Zamanı Belirlemek İçin Yapılan Deneyin
Derişim Değerleri**

Süre (min)	25°C Derişim (mg/L)	35°C Derişim (mg/L)	45°C Derişim (mg/L)
0	60	60	60
5	35,09	34,15	45,47
15	33,09	31,69	40,75
30	30	28,86	34,15
60	24,52	23,96	27,16
120	16,03	20,37	20,37
180	12,07	8,4	8,11
240	7,35	6,03	2,83
300	6,4	3,9	2,26
360	4,9	3,01	1,32
420	3,01	1,88	0,56
480	2,64	0,9	0,37
540	2,64	0,9	0,37
1440	2,64	0,9	0,37

**EK 3 pH=10 Çözeltilerinde Denge Zamanı Belirlemek İçin Yapılan Deneyin
Derişim Değerleri**

Süre (min)	25°C Derişim (mg/L)	35°C Derişim (mg/L)	45°C Derişim (mg/L)
0	60	60	60
5	31,57	41,28	29,14
15	30,57	31,42	26,57
30	26,85	27,42	22,85
60	22	22,42	18,14
120	16,14	18,57	12,14
180	13	7	7
240	8	5,28	4,57
300	7,14	3,57	3
360	5,7	2,71	2,42
420	3,4	2	1,71
480	3,28	1,14	1,14
540	2,28	1,14	1,14
1440	2,28	1,14	1,14

**EK 4 pH=3 İçin izilen İzotermeler Ve Langmuir Denklemi İçin Hesaplanan
Deneyisel Veriler**

pH=3								
25°C			35°C			45°C		
C _e (mg/L)	q (mg/g)	C _e /q	C _e (mg/L)	q (mg/g)	C _e /q	C _e (mg/L)	q (mg/g)	C _e /q
0	0		0	0		0	0	
0,47	9,72	0,05	0,28	9,81	0,03	0,53	8,12	0,07
0,94	19,53	0,05	0,57	19,72	0,03	1,5	26,98	0,06
2,7	39,15	0,07	1,41	39,25	0,04	2,89	50,91	0,06
6,77	48,2	0,14	2,78	48,96	0,06	6,6	55,7	0,12
13,4	48,3	0,48	5,47	50,27	0,11	8,3	55,9	0,15

**EK 5 pH=10 İçin izilen İzotermiler Ve Langmuir Denklemi İçin Hesaplanan
Deneyisel Veriler**

pH=10								
25°C			35°C			45°C		
C _e (mg/L)	q (mg/g)	C _e /q	C _e (mg/L)	q (mg/g)	C _e /q	C _e (mg/L)	q (mg/g)	C _e /q
0	0		0	0		0	0	
0,29	9,86	0,03	0,14	9,93	0,01	0,76	10,57	0,07
1	19,5	0,05	0,39	19,79	0,02	1,45	21,29	0,07
2,6	38,5	0,07	1,05	40	0,03	3,36	46,07	0,07
5,29	47,86	0,11	2,43	48,79	0,05	7,71	48,75	0,16
11,43	48,11	0,24	4,29	49,12	0,09	10,43	49,29	0,22

EK 6 pH=3 için çizilen Freundlich denklemi için hesaplanan deneysel veriler

pH=3								
25°C			35°C			45°C		
Log C _e	q (mg/g)	Log q	Log C _e	q (mg/g)	Log q	Log C _d	q (mg/g)	Log q
	0			0			0	
-0,33	9,72	0,99	-0,55	9,81	0,99	-0,28	8,12	0,9
-0,03	19,53	1,29	-0,24	19,72	1,29	0,18	26,98	1,43
0,43	39,15	1,59	0,15	39,25	1,59	0,46	50,91	1,7
0,83	48,2	1,68	0,44	48,96	1,69	0,80	55,7	1,7
1,37	48,3	1,68	0,74	50,27	1,70	0,9	55,9	1,7

EK 7 pH=10 için çizilen Freundlich denklemi için hesaplanan deneysel veriler

pH=10								
25°C			35°C			45°C		
Log C _e	q (mg/g)	Log q	Log C _e	q (mg/g)	Log q	Log C _e	q (mg/g)	Log q
	0			0			0	
-0,54	9,86	0,99	-0,85	9,93	1	-0,1	10,57	1
0	19,5	1,29	-0,41	19,79	1,3	0,2	21,29	1,3
0,42	38,5	1,59	0,02	40	1,6	0,5	46,07	1,7
0,72	47,86	1,68	0,39	48,79	1,69	0,9	48,75	1,7
1,06	48,11	1,68	0,63	49,12	1,69	1	49,29	1,7

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma OKUŞ

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 17.12.1985

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Mustafa Hakan Güvençer Anadolu Lisesi (2003)

Lisans : Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü (2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı
(Eylül 2016 – Şubat 2018)

Uluslararası Kongre Sunum

1- Yıldız A., VARDAR Ç., **OKUŞ F.**, AKSOY A., ÜNAL E. 2017. Çorum İli'nde Ağır Metal Kirliliğinin *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf. İle Biyoizlenmesi. 5. Çevre Günleri Uluslararası Sempozyum. Haziran 2017, Ankara (Sözlü sunum)

2- Yıldız A., VARDAR Ç., **OKUŞ F.**, AKSOY A., ÜNAL E., YASRİN N., GÜRKAN B., GÜRSU G., TURAN A., OKUŞ F., KUNT N. 2017. Biomonitoring of Heavy Metals by *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf in Aksaray City,Turkey. 5. Çevre Günleri Uluslararası Sempozyum. Haziran 2017, Ankara (Poster sunum)

3- YILDIZ A., **OKUŞ F.**, ATİLA DİNÇER C., YILDIZ N. 2017. Pesticides Adsorption From Aqueous Solution by Activated Carbon. İnternational Kongres on Natural and Engineering Science, July 2017, Belgrad (Poster sunum)