



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

PESTİSİTLERİN SULU ORTAMLARDAN MAKRO GÖZENEKLİ  
REÇİNELERLE AYRILMASININ İNCELENMESİ

Gizem TEKİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mehmet BİLGİN

II. DANIŞMAN

Doç. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ

Haziran, 2018

*Melike*

İSTANBUL

Bu çalışma, 19.05.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi**



Prof. Dr. MEHMET BİLGİN(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İSMAİL İNCİ  
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. ŞAH İSMAİL KIRBAŞLAR  
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. ŞAHİKA SENA BAYAZIT  
Beykent Üniversitesi  
Mühendislik – Mimarlık Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. SİNEM ORTABOŞ  
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 22340 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Bilgin'e teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman bana destek olan, bilgi birikimi, yol göstericiliği ve geniş ufkuyla her daim yanımda olan sevgili hocam Doç. Dr. Selin Şahin Sevgili'ye sonsuz minnettarım, kendisine en içten dileklerle teşekkür ediyorum

Araştırmalarım boyunca maddi destekte bulunan İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine; her zaman her konuda beni destekleyen aileme, emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Haziran 2018

Gizem TEKİN

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	x
ÖZET .....	xii
SUMMARY .....	xiv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>16</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>18</b>
2.1. SU KAYNAKLARI VE KİRLİLİĞİ .....	18
2.1.1. Dünya’da ve Türkiye’de Su Kaynakları .....	18
2.1.2. Dünya’da ve Türkiye’de Su Kirliliği.....	18
2.2. PESTİSİTLER.....	20
2.2.1. Pestisit Çeşitleri .....	20
2.2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Pestisit Kullanımı .....	21
2.2.3. Pestisit Çalışmaları .....	21
2.2.4. 2,4- Diklorofenoksiasetik Asit.....	23
2.3. POLİMERİK REÇİNELER .....	24
2.3.1. Mikro Gözenekli Reçineler .....	24
2.3.2. Makro Gözenekli Reçineler.....	24
2.3.2.1. XAD-2 .....	25
2.3.2.2. XAD-4 .....	26
2.3.2.3. XAD-7 .....	26
2.3.2.4. XAD-16 .....	27
2.4. ADSORPSİYON .....	29
2.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	29
2.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	30
2.4.3. İyonik Adsorpsiyon .....	30

2.5. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ .....	31
2.5.2. Freundlich İzotermi .....	31
2.5.3. Langmuir İzotermi.....	32
2.6. ADSORPSİYON KİNETİĞİ .....	33
2.6.1. Psödo Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği .....	33
2.6.2. Psödo İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği .....	34
2.6.3. Elovich Kinetik Modellemesi.....	34
2.7. DESORPSİYON .....	35
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
3.1. MALZEME VE CİHAZLAR .....	36
3.2. NUMUNE HAZIRLIĞI.....	36
3.2.1. Dengeye Gelme Süresi için Numune Hazırlığı .....	36
3.2.2. Adsorbent Miktarı Denemeleri Numune Hazırlığı.....	37
3.2.3. Sıcaklık Denemeleri .....	37
3.2.4. pH Denemeleri Numune Hazırlığı.....	37
3.2.5. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi.....	37
3.2.6. Desorpsiyon İçin Numune Hazırlığı.....	38
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>39</b>
4.1. PESTİSİT ÇÖZELTİSİ İLE AMBERLİT REÇİNELERİN ADSORPSİYON DENEMELERİ .....	39
4.1.1 Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi.....	39
4.1.2. Adsorbent Miktarı Denemeleri.....	44
4.1.3. pH Denemeleri.....	48
4.1.4. Sıcaklık Etkisi.....	53
4.1.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	54
4.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	60
4.2. DESORPSİYON .....	62
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>70</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>77</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: 2,4-D'nin moleküler yapısı. ....	23
Şekil 2.2: XAD-2'nin moleküler yapısı. ....	25
Şekil 2.3: XAD-4'ün moleküler yapısı. ....	26
Şekil 2.4: XAD-7'nin moleküler yapısı. ....	27
Şekil 2.5: XAD-16'nın moleküler yapısı. ....	28
Şekil 2.6: Polistiren Divinilbenzen Polimerik Reçinenin moleküler yapısı.....	29
Şekil 2.7: Van der Waals Kuvvetleri. ....	30
Şekil 2.8: Kovalent bağların temsili gösterimi.....	30
Şekil 4.1: 2,4-D çözeltisinin XAD-2 ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi. ....	40
Şekil 4.2: 2,4-D çözeltisinin XAD-4 ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi. ....	41
Şekil 4.3: 2,4-D çözeltisinin XAD-7 ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi. ....	42
Şekil 4.4: 2,4-D çözeltisinin XAD-16 ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi. ....	43
Şekil 4.5: Pestisit çözeltisinin amberlit reçineler ile adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süreleri. ....	44
Şekil 4.6: 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-2'nin miktarının etkisi.....	45
Şekil 4.7: 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-4'ün miktarının etkisi. ....	46
Şekil 4.8: 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-7'nin miktarının etkisi.....	46
Şekil 4.9: 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-16'nın miktarının etkisi.....	47
Şekil 4.10: Pestisit çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki amberlit reçineler ile adsorpsiyonu.....	48
Şekil 4.11: Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltisinin XAD-2 ile adsorpsiyonu.....	49
Şekil 4.12: Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltisinin XAD-4 ile adsorpsiyonu.....	50
Şekil 4.13: Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltisinin XAD-7 ile adsorpsiyonu.....	51
Şekil 4.14: Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltisinin XAD-16 ile adsorpsiyonu.....	52

<b>Şekil 4.15:</b> Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltilerinin amberlit reçineler ile adsorpsiyonu.....	53
<b>Şekil 4.16:</b> Farklı sıcaklıklardaki pestisit çözeltilerinin amberlit reçineler ile adsorpsiyonu.....	54
<b>Şekil 4.17:</b> 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-2 ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi.....	55
<b>Şekil 4.18:</b> 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-2 ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi.....	55
<b>Şekil 4.19:</b> 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-4 ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi.....	56
<b>Şekil 4.20:</b> 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-4 ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi.....	56
<b>Şekil 4.21:</b> 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-7 ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi.....	57
<b>Şekil 4.22:</b> 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-7 ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi.....	57
<b>Şekil 4.23:</b> 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-16 ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi.....	58
<b>Şekil 4.24:</b> 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-16 ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi.....	58
<b>Şekil 4.25:</b> Amberlit Reçineler ile Pestisit Çözeltileri Psödo Birinci Dereceden Kinetik Modellemesi. ....	60
<b>Şekil 4.26:</b> Amberlit Reçineleri ile Pestisit Çözeltileri Psödo İkinci Dereceden Kinetik Modellemesi. ....	61
<b>Şekil 4.27:</b> Metanol ile yapılan desorpsiyon verimleri. ....	62
<b>Şekil 4.28:</b> Etanol ile yapılan desorpsiyon verimleri. ....	63
<b>Şekil 4.29:</b> 0,1 N NaOH ile desorpsiyon denemeleri. ....	64
<b>Şekil 4.30:</b> Farklı normaliteye sahip NaOH çözeltilerinin desorpsiyon verimleri.....	65
<b>Şekil 4.31:</b> 0,025 N ile yapılan desorpsiyon döngüleri ve verimleri.....	65



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> Okyanuslarda tespit edilen plastik kirliliği rakamları. ....	19
<b>Tablo 2.2:</b> Sentez aşamasından tescil aşamasına kadar aktif maddelerin sayısı.....	21
<b>Tablo 2.3:</b> Pestisit türleri bazında pazara sunulan pestisit aktif madde sayısı.....	22
<b>Tablo 2.4:</b> Polimerik reçinelerin bazı fiziksel özellikleri. ....	28
<b>Tablo 4.1:</b> XAD-2 reçinesinin dengeye gelme süresinin belirlenmesi. ....	39
<b>Tablo 4.2:</b> XAD-4 reçinesinin dengeye gelme süresinin belirlenmesi.....	40
<b>Tablo 4.3:</b> XAD-7 reçinesinin dengeye gelme süresinin belirlenmesi. ....	41
<b>Tablo 4.4:</b> XAD-16 reçinesinin dengeye gelme süresinin belirlenmesi. ....	43
<b>Tablo 4.5:</b> 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-2'nin miktarının etkisi. ....	44
<b>Tablo 4.6:</b> 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-4'ün miktarının etkisi. ....	45
<b>Tablo 4.7:</b> 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-7'nin miktarının etkisi.....	46
<b>Tablo 4.8:</b> 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-16'nin miktarının etkisi. ....	47
<b>Tablo 4.9:</b> XAD-2 ile 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın etkisi. ....	48
<b>Tablo 4.10:</b> XAD-4 ile 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın etkisi. ....	49
<b>Tablo 4.11:</b> XAD-7 ile 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın etkisi. ....	50
<b>Tablo 4.12:</b> XAD-16 ile 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın etkisi. ....	51
<b>Tablo 4.13:</b> Sıcaklığın 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi.....	53
<b>Tablo 4.14:</b> XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 Reçinelerinin Adsorpsiyon İzotermi. ....	59
<b>Tablo 4.15:</b> Reçinelerin kinetik modellemelerinin karşılaştırılması.....	61

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
$\text{km}^2$	: Kilometre Kare
$\text{m}^3$	: Metreküp
kg	: Kilogram
ha	: Hektar
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
mmHg	: Milimetre Cıva
Å	: Angstrom
g	: Gram
mL	: Mililitre
sq	: Square
m	: Metre
$Q_e$	: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
$C_e$	: Dengedeki adsorbat konsantrasyonu
$K_F$	: Freundlich sabiti
n	: Adsorpsiyon derecesi
$K_L$	: Langmuir sabiti
$q_t$	: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
$K_{ads}$	: Adsorpsiyon hız sabiti
C	: Adsorpsiyon boyunca sınır tabakasının kalınlığı
$C_0$	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu
V	: Adsorbent ile temasta olan adsorbat çözeltisi hacmi
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
nm	: Nanometre
K	: Kelvin
$R^2$	: Korelasyon değeri
$C_{des}$	: Denge anındaki desorpsiyon konsantrasyonu
$V_d$	: Desorpsiyon çözeltisi hacmi
t	: Zaman
T	: Mutlak Sıcaklık
M	: Molarite

<b>R<sub>1</sub></b>	: Ayrılma Faktörü
<b>N</b>	: Normalite
<b>%</b>	: Yüzde

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>2,4-D</b>	: 2,4 Diklorofenoksiasetik Asit
<b>BOD<sub>5</sub></b>	: 5 günlük Biyokimyasal İhtiyacı
<b>FAO</b>	: The Food and Agriculture Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
<b>DDT</b>	: Dikloro Difenil Trikloroetan
<b>Ar-Ge</b>	: Araştırma Geliştirme
<b>Ppm</b>	: Parts Per Million
<b>Ppb</b>	: Parts Per Billion
<b>Rpm</b>	: Revolutions per minute
<b>UV</b>	: Morötesi

## ÖZET

# PESTİSİTLERİN SULU ORTAMLARDAN MAKRO GÖZENEKLİ REÇİNELERLE AYRILMASININ İNCELENMESİ

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem TEKİN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mehmet BİLGİN

II. Danışman : Doç. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ

Pestisitler yapay (sentetik) veya bitkisel olabileceği gibi bunların yanı sıra mikroorganizmalardan da meydana gelebilmektedir. Yaygın olarak bilindiği üzere pestisitler tarım alanında tarımsal etkinliklere zarar verebilecek her türlü canlı organizmanın bertaraf edilmesi amacıyla kullanılan bileşik veya bileşik karışımlarıdır.

Tarım alanlarında kullanılan pestisitler tarımda süreklilik sağlarken diğer bir taraftan büyük oranda toprak ve su kirliliklerine neden olmaktadır. Tarım uygulamalarında bilinçsiz pestisit kullanımı sonucunda toprak üstünde arta kalan pestisitler, yağmur sularının da etkisiyle toprağın altından da geçerek yer altı sularına karışmaktadır. Pestisit bulaşmış olan yer altı suları da nehirlerle, denizlere veya göllere karışmaktadır. Yer altı sularıyla birlikte kirlenmiş olan su kaynaklarından bu kirlilikleri gidermek ise zorlu ve maliyetli bir süreçtir.

Pestisitlerin hem canlılar üzerindeki bu zararlı etkisi, hem de halihazırda azalmış olan su kaynaklarının da bu türde kirlilikler ile kullanılamaz duruma gelmesi, ekonomik ve kolay bir şekilde su kaynaklarının arındırılması ve temizlenmesi konusunda aksiyon alınması gerekliliğini hızlandırmıştır.

Yapılan bu çalışmada 4 farklı makro gözenekli reçine kullanılarak pestisit içeren sulu çözeltilerin, pestisitlerden ayrılması incelenmiştir. Çalışmada kullanılan pestisit, bir çeşit herbisit olan ve 2,4-D olarak da kısaltılması yapılabilen 2,4 Diklorofenoksiasetik Asit'tir. Çalışmada kesikli adsorpsiyon yöntemi temel alınmıştır. 2,4-D'nin sulu çözeltisinden ayrılması için çeşitli makro gözenekli reçineler (XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16) adsorbent olarak kullanılmıştır. Denemeler sonucunda en iyi performansı gösteren adsorbent belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında denge ve kinetik modellemeleri incelenmiştir. Ayrıca reçinelerin desorpsiyonu yapılarak rejenerasyon kapasiteleri de değerlendirilmiştir.

Mayıs 2018, 67 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** adsorpsiyon, pestisit, 2,4-D, desorpsiyon, reçine



## **SUMMARY**

### **INVESTIGATION OF PESTICIDE REMOVAL FROM AQUEOUS MEDIA THROUGH MACROPOROUS RESINS**

#### **M.Sc. THESIS**

**Gizem TEKİN**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Mehmet BİLGİN**

**Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ**

Pesticides can be artificial (synthetic) or natural, or can be produced from microorganisms. As commonly known, pesticides are compounds or mixtures used for the disposal of any living organisms that may be harmful to agricultural activities in agriculture.

While pesticides used in agriculture provide continuity in agriculture, they lead to large pollution of soil and water. As a result of unconscious pesticide use in agricultural applications, the remaining pesticides on the soil also pass under the ground, and mix to the ground waters due to the influence of rain water. Ground waters contaminated with pesticides also mix with rivers, seas or ponds. It is a challenging and costly process to get rid of these pollutants from contaminated water sources together with underground waters.

This harmful effect of pesticides on living beings and the fact that the water resources that have already been reduced are not usable with this kind of pollution have accelerated the necessity of taking action in an economical and easy way to purify and clean water resources.

In this study, the separation of pesticide from its aqueous solutions was investigated by using 4 different macroporous resins. The pesticide used in the study is 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, which is a kind of herbicide and generally be abbreviated as 2,4-D. Batch adsorption was applied into the selected systems. Macroporous resins were used as adsorbent in order to remove 2,4-D from its aqueous solutions. The best adsorbent was identified depending on the experimental results. The experimental data was modelled through equilibrium and kinetic equations. Furthermore, regeneration capacities of the resins were also evaluated by desorption studies.

May 2018, 67 pages.

**Keywords:** adsorption, pesticide, 2,4-D, desorption, resin



## 1. GİRİŞ

Tarımda sürekliliği sağlamak adına kullanılan zirai tarım ilaçları, diğer bir ismiyle pestisitler, tarım ürünlerinden zararlı haşerelerin uzaklaştırılmasını sağlayarak tarımda sürekliliğe yardımcı olmasına rağmen su kaynaklarına karışarak hem mevcut su kaynaklarını kısıtlamakta hem de tüketimi sonucunda canlıların sağlığını olumsuz yönde etkilediği çeşitli araştırmalar tarafından öne sürülmüştür. İnsan ve hayvanların pestisit kirliliğine sahip kaynakları tüketmesi halinde kronik olarak zehirlendikleri görülebilmektedir [1]. Pestisit içeriği giderilmeyen sular ise insanların ve hayvanların kullanımına açılmış bulunmaktadır.

Farklı ülkelerde yapılan istatistiklere bakıldığında her ülkenin pestisit tüketim yüzdeleri ve kullanım sonucu ayrılan bütçeler değişmektedir. Genel bir çerçeveden bakıldığında Avrupa ülkelerinde pestisit kullanım maliyeti, bir çiftliğin toplam maliyetinin ortalama %7-8'lik bir kısmını kapsamaktadır. Fransa'da %11 gibi bir oranda pestisit harcaması yapılırken Slovenya'da bu oran %4'e kadar düşmektedir [2]. Amerika'da ise bu oran %5-6 dolaylarındadır [3].

Tarımda pestisit kullanımının getirilerinin yanı sıra elbette ki ekolojik anlamda zararları görülmektedir ve bu anlamda çeşitli önlemler alınmaya çalışılmaktadır. Özellikle Avrupa ülkelerinde pestisitlerin kullanım miktarına ve pestisitlerin zararlı içeriklerine büyük önem verilmektedir. Örneğin İskandinav ülkelerinde Türkçe tabiri ile 'Kirleten Öder' prensibi benimsenmektedir. Bu prensibe göre yüksek toksisite oranına sahip pestisit kullanan kişiler veya kurumlar, daha düşük oranda toksisiteye sahip olan pestisit kullanıcılara nazaran daha yüksek oranda vergi ödemektedir. Bu tarz caydırıcı bir uygulama ile ekolojik kirleticiler olabildiğince azaltılmaya çalışılmaktadır. Fakat ne yazık ki böyle uygulamalar her ülkede uygulanmamaktadır, yüksek toksisiteli pestisit kullanıcıları da düşük toksisiteli pestisit kullanıcıları da aynı oranda vergiye tabi tutulmaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri'nde her yıl ortalama 9,2 milyar dolar pestisit ve pestisit uygulamalarına harcanmaktadır [4-6]. Pestisitlerin kullanımıyla bitkilere zarar vererek oluşacak kayba karşılık elde edilen kazanç 60 milyar dolar civarındadır. Bu sayısal verilerle anlaşılacağı gibi çiftçinin pestisitler için harcadığı her 1 dolar kendisine net 6.5 dolar olarak getiri sağlamaktadır.



Yararı olduğu kadar zararları da bulunan pestisitlerin topraktan en kolay karıştığı su kaynakları için tehdit oluşturmaktadır. Küresel ısınma sonucuyla azalan su kaynaklarının üstüne bir de kirlenmesi canlılar için büyük bir zorluk çıkarmaktadır. Bu çalışmanın da amacı olan sulu çözeltilerden pestisitlerin giderilmesinin hem ekonomik hem kolay olarak giderilmesiyle canlılık için büyük bir fayda sağlayacaktır. Çalışmanın temelini oluşturan ve en çok kullanılan pestisit çeşitlerinden biri olan 2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) bir tür herbisit olmaktadır. Bu tez çalışmasında, 2,4-D'nin sulu çözeltisinden ayrılması için çeşitli makro gözenekli reçineler kullanılmıştır. Sıcaklık, pH, reçine miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda adsorbentlerin performansları değerlendirilip en iyi etkinliğe sahip adsorbent belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra her bir reçinenin desorpsiyon verimlilikleri de hesaplanarak yeniden kullanılabilirlikleri karşılaştırılmıştır.



## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. SU KAYNAKLARI VE KİRLİLİĞİ

#### 2.1.1. Dünya’da ve Türkiye’de Su Kaynakları

Dünya üzerinde geçmişten tecrübe edildiği ve günümüzden de referans alındığı üzere, 1995-2025 yılları arasında su stresi denilen ölçütün 36.4 milyon km<sup>2</sup>’den 38.6 milyon km<sup>2</sup>’ye kadar çıkması beklenmektedir. Burada su stresi denilen kavram; ihtiyaç duyulan su miktarının mevcut su miktarını karşılayamadığı veya mevcut kaynakların ihtiyacı karşılama niteliğinde olmadığı durumlar için kullanılmaktadır. Bu yıllar arasında ise yaşayan canlı sayısının 2,1 milyardan 4 milyar dolaylarına çıkması tahmin edilmektedir. En çok artışın görüleceği bölgeler Güney, Batı ve Doğu Afrika olarak öngörülmektedir. Bu veriler ışığında ileriki zamanlarda su kaynağı sorununun Dünya üzerinde krize kadar gidebileceği tahmin edilmektedir [7].

Popüler olan düşüncenin aksine Türkiye su kaynağı zengini bir ülke değildir. Türkiye de birçok ülke gibi refahı ve hayatta kalması su sistemlerine bağımlı bir ülkedir [8]. 2011 yılında yapılan araştırmalara göre Türkiye’yi 26 farklı nehir havzası beslemektedir ve yılda 186 milyar metre küp su taşınmaktadır. Kişi başına kullanılabilir su miktarının 1700 m<sup>3</sup> olduğu da hesaba katılırsa, ülkemizi su azlığı yaşayan ülkelerden saymamız kaçınılmazdır [9]. Kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 8000-10000 m<sup>3</sup>’ü aşan ülkeler "su zengini", 2000 m<sup>3</sup>’ten az olan ülkeler "su azlığı" çeken ve 1000 m<sup>3</sup>’ten az olan ülkeler ise "su fakiri" ülke olarak nitelendirilmektedir. Kullanılabilecek nitelikteki su miktarının ise 2030 yılı itibariyle 1000 m<sup>3</sup> dolaylarına düşmesi beklenmektedir [10].

#### 2.1.2. Dünya’da ve Türkiye’de Su Kirliliği

Dünya nüfusunun artışının yanı sıra, su kaynaklarını en çok kısıtlayan ve azalmasına yol açan en önemli nedenlerden birisi de gün geçtikçe artan su kirliliği olarak sayılmaktadır. 2007 ile 2013 yılları arasında okyanuslar üzerinde yapılan bir çalışmaya göre minimum 5.25 trilyon plastik parçacık bulunmuştur ve bu kadar parçacık 268940 tona karşılık gelmektedir. *Plastics Europe* adı verilen Dünya üzerindeki plastik üreticileri temsil eden organizasyonun 2012 verilerine göre 2012 yılı içerisinde 288 milyon ton plastik üretimi yapılmıştır. Buna rağmen bahsi geçen araştırma 2007-2013 yılları içerisinde, sadece bir senede yapılmış 288 milyon

tonluk plastik üretiminin kütlece % 0.1'ini denizler yüzeyinde hesaplayabilmiştir [11]. Tablo 2.1 okyanuslarda tespit edilen kirlilikleri özetlemektedir. Bu tabloya göre en çok plastik atığına Hint Okyanusu'nda, en az ise Akdeniz ve Güney Atlantik'te rastlanmaktadır.

**Tablo 2.1:** Okyanuslarda tespit edilen plastik kirliliği rakamları. [11]

	<b>Plastik Boyutu (mm)</b>	<b>Güney Pasifik</b>	<b>Güney Atlantik</b>	<b>Hint Okyanusu</b>	<b>Akdeniz</b>	<b>Toplam</b>
	0,33-1,00	32,4	1,06	45,5	8,5	163,0
	1,01-4,75	53,2	16,7	74,9	14,6	302,0
Sayıca	4,76-200	7,3	2,4	9,2	1,6	38,1
	>200	0,2	0,05	0,2	0,04	0,9
	Toplam	93	29,7	130,0	24,7	525,0
	0,33-1,00	10,4	3,7	14,6	14,1	70,4
	1,01-4,75	42,1	11,7	60,1	53,8	285,0
Ağırlıkça	4,76-200	45,2	12,4	64,6	57,6	306,0
	>200	467,0	100,0	452,0	106,0	2028,0
	Toplam	564,7	127,8	591,3	231,5	2689,4

Karadeniz'de Sinop Havzası kıyılarından yüzeysel tortu ve işlem görmemiş su örnekleri alınarak çeşitli parametreler incelenmiştir. Su örnekleri için incelenen parametreler şunlar olmuştur; tuzluluk oranı, pH, iletkenlik, sıcaklık, silikat ve organik madde analizi, nitrat ve nitrit tayini, 5 günlük biyokimyasal ihtiyacı (BOD<sub>5</sub>), çözünmüş oksijen miktarı. Tortu örneklerinde ise şu parametrelere bakılmıştır; su içeriği yüzdesi, redoks potansiyeli, organik madde miktarı, gözeneklilik yüzdesi ve pH. Tortu örneğindeki su %62,9 (±0,1), gözeneklilik %58,9 (±0,76), pH değeri 7,23-9,00 organik madde miktarı %0,11-2,60 arasında tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında tortu katmanında iç kirlenmenin mevcut olduğu yorumu yapılmıştır ve su örnekleri üzerinde yapılan fizikokimyasal incelemelerle suyun 2.derece ile 4.dereceden kirliliğe sahip oldukları tespit edilmiştir [12]. Bir başka örnek olarak ise Amik

Ovası, Türkiye için sadece yeraltı su kaynağı değil aynı zamanda içme suyu kaynağı olarak kullanılmaktadır. Fakat suyun ağır metallerce kirlenmesi, fizikokimyasal yapısı ve kalitesi bakımından fakirleşmesi bu kaynağın kullanımını yüksek oranda kısıtlamış hatta sıfır düzeyine kadar indirmiştir [13].

## 2.2. PESTİSİTLER

### 2.2.1. Pestisit Çeşitleri

Tarımsal savaşım, bitkilerin zararlı mikroorganizmalar ve diğer bitkilerden korunması, tarımda sürekliliği sağlamak amacıyla bitkileri koruma amaçlı yapılan uygulamalardır. Bu savaşım ile ekonomik olarak kazanç amaçlanmaktadır. Hem insan hem çevre sağlığı göz önüne alınarak tarımsal savaşım için birçok yola başvurulmaktadır. Pestisitler, yani tarım ilaçları, tarımsal savaşım için kullanılan yöntemlerden sadece birisidir [14].

Birçok farklı canlı için farklı yapılarda pestisitler kullanılmaktadır. Kullanım amaçlarına göre pestisitlerin sınıflandırılması aşağıdaki gibidir;

- İnsektisit (insecticide) : Böcekler,
- Herbisit (herbicide) : Bitkiler,
- Fungisit (fungicide) : Mantar veya mantar sporları,
- Akarisit (acaricide) : Akarlar (mite),
- Rodentisit (rodenticide) : Kemirgenler,
- Nematisit (nematicide) : İplikkurdu,
- Mollus kisit (molluscicide) : Yumuşakçalar,
- Bakterisit (bactericide) : Bakteriler,
- Virisit (virucide) : Virüsler için kullanılan pestisitlerdir.

### 2.2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Dünya çapında pestisit kullanımıyla oluşan pazarın büyüklüğü yaklaşık 45 milyar dolar olarak düşünülmektedir. Türkiye’de ise bu rakamın 600 milyon dolar dolaylarında seyrettiği tahmin edilmektedir [15].

FAO Statistical Yearbook 2013 verilerine bakıldığında, 2005-2009 yılları arasında bazı ülkelerin pestisit kullanım oranlarına ilişkin olarak şunu diyebiliriz ki, en yüksek oranda kullanım Bahamalar Adaları’nda görülürken, en düşük oranda pestisit kullanan ülkeler Hindistan ve Mozambik Cumhuriyeti olarak görülmektedir [16,17]. Türkiye’de pestisitlerin kullanımı ise 1.3 kg/ha olduğu tahmin edilmektedir [18].

### 2.2.3. Pestisit Çalışmaları

Pestisitler amaçları bakımından tarım alanında büyük bir yarar sağlamanın yanında etkileri uzun sürelerce süren kimyasallardır. Bu nedenle Dünya çapında zararlarını minimum seviyeye indirmek amaçlı birçok çalışma yürütülmektedir. Örnek olarak, bir herbisit çeşidi olan DDT, zararları bakımından değerlendirilmesi sonucunda dünyada 1970 yıllarında, ülkemizde ise 1985’te kullanımı yasaklanan bir pestisit olmuştur [19].

Sürekli olarak artan insan popülasyonu nedeniyle pestisit kullanımı ihtiyacı da artış göstermektedir. Bu durum başta hükümetler tarafından kullanıma ve çeşide dair kontrolü gerekli kılmıştır. İlk başlarda kullanımı sonucunda meydana getirebileceği zararlar bakımından ileri araştırmalar yapılmadan piyasaya sürülen pestisitlerin, daha sonraki yıllarda her türlü etkisi incelendikten sonra piyasaya sürülmesine izin verilip kullanıma açılmıştır. Bu değişiklik sonucunda birçok pestisit araştırma sırasında elenip sadece bir kısmı onaylanmıştır ve tescillenmiştir [21]. Tablo 2.2’de yıl bazında farklı aşamalardaki çalışmaların sayısal verileri verilmiştir. Bu tabloya göre, pestisitler için aktif içerik araştırmaları 1995 yılından 2008 yılına kadar 3 kata yakın olarak artış gösterse de tescil edilen aktif içerik sayısı 1 ile sınırlı kalmıştır [20].

**Tablo 2.2:** Sentez aşamasından tescil aşamasına kadar aktif maddelerin sayısı. [21]

Aşama	1995	2000	2005-2008
Araştırma (Sentez)	52500	139429	140000
Geliştirme	4	2	1-3
Tescil	1	1	1

Yapılan bir başka araştırmaya göre ise en az aktif içerik çalışması yapılan pestisit grubunun ise herbisitler olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun iki temel sebebi olduğu düşünülmektedir. Bu sebeplerden ilki, bitkilere zarar veren diğer zararlı bitkilerin mekanik yollarla da bertaraf edilebileceği gibi bir çözüme sahip olmasıdır. İkinci sebep olarak ise herbisit kullanımı sonucunda zarar veren bitkilerin kullanılan herbisite karşı direnç gösterebilecek dayanıklılığa sahip olacak şekilde değişmesi olarak düşünülmektedir [22].

Herbisitlerin aksine fungusit ve insektisitler için yapılan aktif içerik araştırmaları sonucunda piyasa sürülen pestisitler sayıca daha fazladır (Tablo 2.3). Tablo 2.3'te herbisit, insektisit ve fungusit için 1980 ila 2011 yılları arasında piyasaya sürülen pestisitlerin sayısal verileri bulunmaktadır. Bu tabloya göre ayrıca Araştırma-Geliştirme sürecinde olan 4 insektisit, 4 fungusit çeşidi olmasıyla birlikte herbisit için herhangi bir araştırma bulunmamaktadır [21].

**Tablo 2.3:** Pestisit türleri bazında pazara sunulan pestisit aktif madde sayısı. [21]

Pestisit	1980-1989	1990-1999	2000-2009	2010-2011	Ar-Ge Sürecinde
Herbisit	2	1	0	1	0
İnsektisit	11	16	16	2	4
Fungisit	13	9	17	4	4

Pestisitlerin aktif içerik araştırmaları için yapılan harcamaların %18 ile %30 arasında artış gösterdiği görülmektedir. Geliştirilmesi için harcanan sürede yapılan harcamaların ise %18 ile %179 arasında arttığı görülmektedir [21]. Bu artışlardan anlaşılıyor ki, hükümetlerin çevre ve insan sağlığına daha az zararlı, aynı zamanda da daha etkili pestisitlerin piyasaya sürülmesi için araştırma-geliştirme faaliyetlerinde bulunduğu görülebilmektedir. Yeni pestisit çalışmaları yapılırken aynı zamanda hükümetler geçmiş zamanlarda raflarda yerini almaya başlamış birçok pestisitinin aktif içeriklerini yeniden araştırıp değerlendirerek bunların

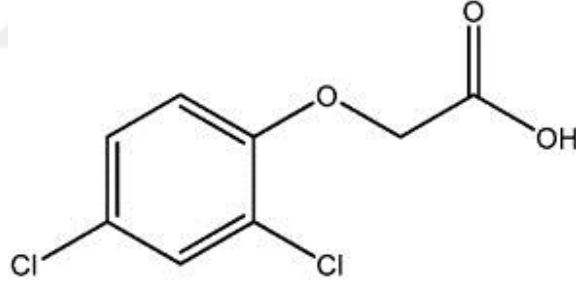
kullanımını kısıtlamıştır veya yasaklamıştır. 2000 yılından sonra kullanımı yasaklanan aktif içerik sayısı 167'dir.

#### 2.2.4. 2,4- Diklorofenoksiasetik Asit

Bilindiği üzere 2,4-D olarak da kısaltılabilen 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit bir tür herbisit çeşididir. Genel olarak buğdayın, pirincin, mısırın ve çeşitli bitkilerin yetiştiği sulak ortamlarda geniş yapraklı yabancı otlardan korunması amacıyla kullanılmaktadır [23]. Yapısında iki klor atomu bulunduğu için genel olarak klorlanmış fenoksiasetik asidi de denilmektedir. Klorlanmış fenoksiasetik asit herbisitleri dünya üzerinde en çok kullanılan pestisit çeşidi olmakla beraber üretimi en çok yapılan bir pestisit türüdür [24,25].

2,4-D pestisidinin molekül ağırlığı 221.04 g/mol'dür. Kapalı formülü  $C_8H_6Cl_2O_3$ 'tür. Buhar basıncı 0.4 mmHg'dir. Erime Aralığı 136-140°C'dir. İlk kaynama noktası 160°C'dir. Rengi beyazdan açık sarıya veya bronzumsu olup; toz, kristal halinde toz veya kristal pullar halinde mevcut olabilirler [26]. Moleküler yapısı Şekil 2.1 ile verilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan pestisit %97'lik olup beyaz renkli ve pul pul bir görünüme sahiptir.



Şekil 2.1: 2,4-D'nin moleküler yapısı. [27]

2,4-D'nin tarım alanında sık kullanılmasındaki en temel iki neden; öncelikle uygun fiyatlı olması ve seçimliliğinin diğer pestisit çeşitlerine oranla daha yüksek olmasıdır. Bu kadar geniş ölçekli olarak kullanılması, Dünya üzerindeki gideriminin tek bir yöntemle sağlanmasını güçleştirmiştir. 2,4-D'nin orta dereceli zehirli olarak değerlendirilmektedir ve içme sularında üst limiti 100 ppb olarak kabul edilmektedir. Sık kullanımının bir sonucu olarak su kaynaklarında en sık rastlanan pestisit çeşidi 2,4-D olarak görülmektedir [28].

Bu tür pestisitlerin geniş ölçekte kullanılması ve bunların toprak tarafından emiliminin düşük olması sonucu, kalıntılarının çevresel olarak birçok yerde aynı anda bulunmasını ve bir sonraki çevresel kirliliğin yüzey ve yeraltı sularında görülecek olmasını tetiklemiştir [29].

Ayrıca 2,4 D'nin orta derecede zehirli ve potansiyel kanserojen özelliklerine bağlı olarak, bu pestisit her türlü etkisine maruz kalmış insan ve hayvanlarda ciddi sağlık problemleri görülebilmektedir [30].

Bu zararlı etkilerin gözlemlenmesi sonucunda hükümetler 2,4 D'nin atık sularda ve içme sularında bulunması ile alakalı daha sıkı düzenlemelerin yapılması yoluna gitmiştir [24].

## **2.3. POLİMERİK REÇİNELER**

### **2.3.1. Mikro Gözenekli Reçineler**

Mikro gözenekli reçineler, isminde de anlaşılacağı gibi gözenekleri mikro boyutlarında olan ve çapraz bağlı bir yapıya sahip olan polimerik reçinelerdir. Gözenekleri mikro boyutunda olduğundan dolayı, makro gözenekli reçinelerle karşılaştırıldığında polar olmayan çözücülerde daha az şişerler. Genel olarak tersinmez reçinelerdir [31].

### **2.3.2. Makro Gözenekli Reçineler**

Makro gözenekli reçineler makro boyutunda gözeneklerden oluşmuşlardır ve bu gözeneklerin iç yüzey alanları çok daha geniştir [31].

Amberlit reçineler iki ana gruba ayrılmaktadırlar; polistiren divinilbenzen ve poliakrilik ester esaslı reçineler. Bu çalışmada kullanılan reçineler XAD-2, XAD-4 ve XAD-16 polistiren divinilbenzen esaslı reçineler olup, XAD-7 poliakrilik ester esaslı reçinelerdir. Bu reçineler beyaz-transparan renkli, bazen soluk sarı renkli granül halindedirler. Oda sıcaklığında uzun yıllar boyunca saklanacak kadar stabildirler.

Polimerik reçinelerin adsorpsiyon kapasiteleri üç parametreye göre değişmektedir; yüzey alanı, por büyüklüğü ve reçinenin dipol momenti. Adsorplanacak materyal veya iyon mutlaka gözeneklerden geçerek adsorpsiyon yüzeyine göç edebilme özelliğine sahip olmalıdır. Eşit gözenek boyutuna sahip olan reçinelerden geniş yüzey alanına sahip olan reçinenin adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Por büyüklüğü ile yüzey alanı arasında ters orantı bulunmaktadır; daha küçük por büyüklüğü daha büyük yüzey alanı demektir.



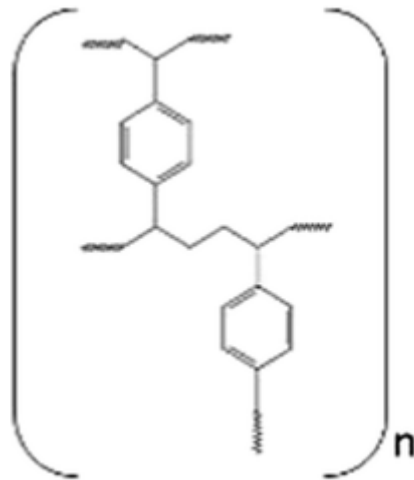
Polar olmayan XAD reçineleri genel olarak organik maddelerin sulu ortamlardan ve polar çözücülerden adsorpsiyonu için kullanılmaktadırlar. Molekül ağırlığı 20000'e kadar çıkan bileşiklerin adsorpsiyonu için XAD-2 geniş ölçüde kullanılmaktaydı, ta ki XAD-2'nin üretici firması olan Rohm and Haas hisselerinin Dow Corning tarafından satın alınmasına kadar; bu değişiklikten sonra sadece çevresel testler için kullanılmaya devam edilmiştir. Genel olarak düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin adsorpsiyonu için XAD-4, orta büyüklükteki molekül ağırlıklı bileşiklerin adsorpsiyonu için XAD-16 ve oldukça büyük molekül ağırlıklı bileşiklerin adsorpsiyonu için X1180'in kullanımı tavsiye edilmektedir.

XAD reçineler 0-14 pH aralığında kullanıma uygun olup kullanımı sırasında 249 °C sıcaklığa kadar çıkılabilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan reçinelerden sadece XAD-7 kısmen polar özelliğe sahip bir reçinedir. XAD-7, nispeten polar bileşiklerin susuz çözücülerden ve aromatik olmayan bileşiklerin polar çözeltilerden giderilmesi için kullanılmaktadır. Ayrıca bu reçine atık sulardan, yer altı sularından veya buhardan organik kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılabilmektedir. 0-14 arası bütün pH'larda ve 149 °C sıcaklığa kadar çalışılabilmektedir [32].

### 2.3.2.1. XAD-2

Polistiren divinil benzen esaslı reçinelerden biri olan Amberlite XAD-2, gözeneklilik, geniş yüzey alanı, dayanıklılık ve saflıkları bakımından tercih edilmektedir. Ön derişiklendirme proseslerinde de sıklıkla kullanılmaktadırlar [33].

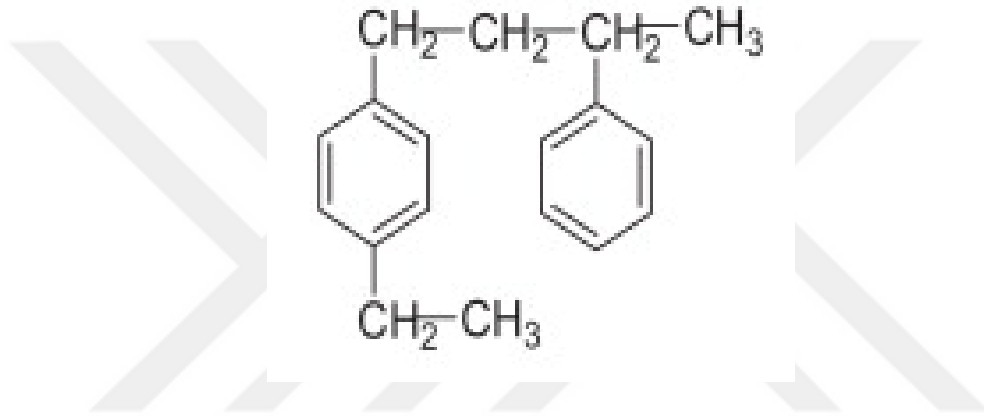


Şekil 2.2: XAD-2'nin moleküler yapısı.

Son zamanlarda ağırlıklı olarak çevre ile alakalı yapılan testler için tercih edilmektedirler [34].

### 2.3.2.2. XAD-4

Amberlite XAD-4 reçinesi polistiren divinilbenzen esaslı bir polimerik reçinedir. Amberlit XAD-4 reçinesi; küçük boyutlu hidrofobik bileşikler, sürfaktanlar, ilaç üretim prosesleri, fenoller, klorlu organik bileşikler, sulu ortamlardan pestisitlerin giderimi ve geri dönüşümü için kullanılan poliaromatik adsorbentlerdir [35].



Şekil 2.3: XAD-4'ün moleküler yapısı.

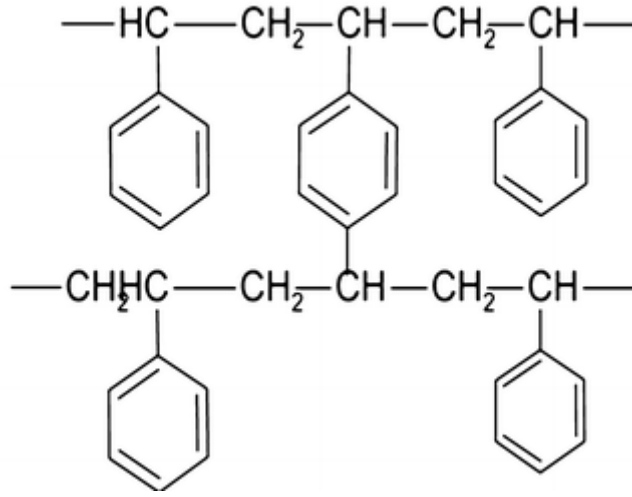
Yüksek kimyasal stabilitesi ve aromatik çözünürlüğe karşı mükemmel seçiciliğinden dolayı, bir makro gözenekli stiren-divinilbenzen kopolimer olan Amberlit XAD-4 polimerik reçinesi, fenolik bileşikleri sulu akımlardan uzaklaştırmak için en iyi polimerik adsorbent olarak değerlendirilebilir [36].

### 2.3.2.3. XAD-7

Amberlit XAD-7 poliakrilik ester reçinesi, gözeneklilik, gözenek boyutu dağılımı, geniş yüzey alanı ve kimyasal olarak homojen iyonik olmayan yapısı gibi avantajlı fiziksel özellikler sergilemektedir [37].

Genellikle izokratik şartlar altında kullanılmaktadırlar. İnsülin, humik ve fumik bileşikler, kuru atıklar gibi maddeler için ve organik bileşik giderimi veya geri dönüşümü, antibiyotiklerin giderimi veya geri dönüşümü prosesleri için XAD-7 reçineleri





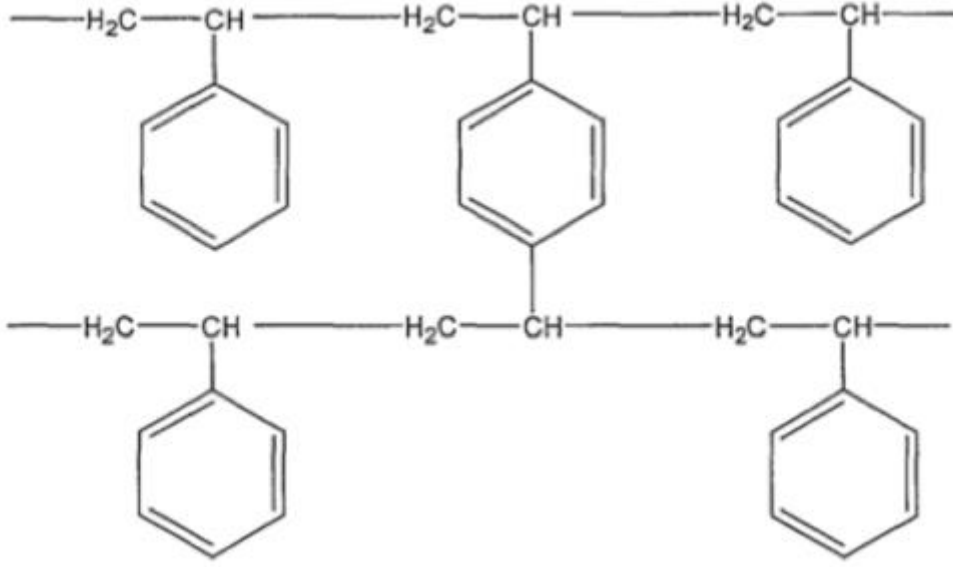
**Şekil 2.5:** XAD-16'nın moleküler yapısı.

Bu çalışmada kullanılan makro gözenekli XAD-16 reçinesinin bazı özellikleri şu şekildedir; yüzey alanı 900 m/g, ortalama gözenek çapı ölçüsü 100 Å, kuru haldeki yoğunluğu 1.08 g/mL, mesh boyutu 20–60 arasındadır ve reçinede bulunan gözeneklerin yoğunluğu 1,82mL/g.

Tablo 2.4, bu çalışmada kullanılan dört farklı reçinenin çeşitli fiziksel özelliklerini göstermektedir. Şekil 2.6 ise polimerik reçinenin moleküler yapısını göstermektedir.

**Tablo 2.4:** Polimerik reçinelerin bazı fiziksel özellikleri. [42,43,44,45]

Reçine	Kimyasal Yapısı	Kuru & Yaş Haldeki Yoğunluğu (g/mL)	Yüzey Alan Büyüklüğü (sq. m/g)	Ortalama Gözenek Çapı Büyüklüğü (Å)	Mesh Ölçüsü	Gözenek Yoğunluğu (mL/g)
XAD-2	Polistiren Divinilbenzen	1.07 & 1.02	330	90	20-60	0.65
XAD-4	Polistiren Divinilbenzen	1.08 & 1.02	725	50	20-60	0.96
XAD-7	Poliakrilik Ester	1.24 & 1.05	450	90	20-60	1.14
XAD-16	Polistiren Divinilbenzen	1.08 & 1.02	900	100	20-60	1.82



**Şekil 2.6:** Polistiren Divinilbenzen Polimerik Reçinenin moleküler yapısı. [40]

## 2.4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, atom iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunması ile bulunduğu ortamdan ayrılması olayına verilen isimdir. Bu atom, iyon ya da molekülleri tutan katıya adsorbent, adsorbentin yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbat denilmektedir. Adsorpsiyon katı veya sıvının yüzeyinde gerçekleştiği için, yüzeydeki konsantrasyon değişimi olarak da tanımlanabilir [47].

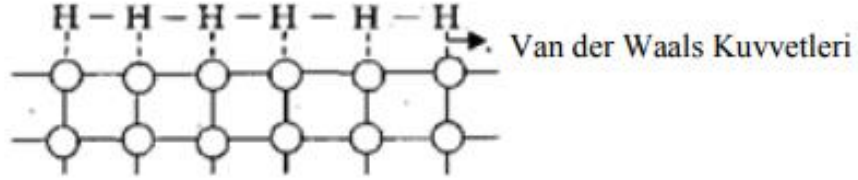
Su arıtım endüstrisinde, zararlı bileşiklerin veya mikroorganizmaların giderilmesi için pek çok yöntem uygulanmaktadır. Bunlar kimyasal oksidasyon, köpük flotasyonu, elektroliz, biyodegradasyon veya adsorpsiyon yöntemleri olabilmektedir [48,49]. Bu çalışmada sulu ortamdan pestisitlerin ayrılması için kesikli adsorpsiyon yöntemine başvurulmuştur.

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve iyonik olarak üçe ayrılabilir.

### 2.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Bulduğu ortamdan adsorplanmış madde çok katmanlı tabakalar halinde adsorbentin yüzeyine çekim kuvvetleri tarafından tutunmaktadır. Bu çekim kuvveti Van Der Waals kuvvetleri olup adsorplanmış madde ile adsorbent yüzeyi arasında herhangi bir bağ bulunmamaktadır. Van der Waals kuvvetleri temsili olarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

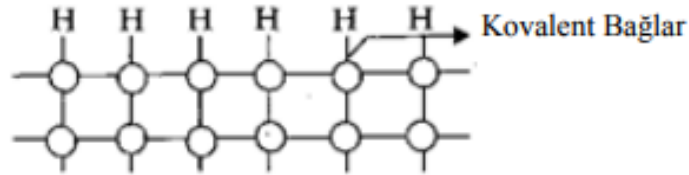
Adsorbe olan madde adsorbent yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bu adsorpsiyon çeşidi genellikle tersinirdir ve adsorbentin geri kazanımı genellikle kolaydır [50].



Şekil 2.7: Van der Waals Kuvvetleri. [51]

#### 2.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile gerçekleşen adsorpsiyon çeşididir. Adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile adsorplanan madde arasında kovalent bağ oluşmaktadır. Kovalent bağların temsili görüntüsü Şekil 2.7’de verilmiştir. Genellikle tersinmezdirler [50].



Şekil 2.8: Kovalent bağların temsili gösterimi. [51]

#### 2.4.3. İyonik Adsorpsiyon

Yüklü adsorbent yüzeyi ile aynı ortamda bulunan iyonik karaktere sahip maddenin elektrostatik kuvvetler yardımı ile adsorplanmasına iyonik adsorpsiyon denmektedir [50].

Aynı ortamda bulunan, aynı adsorbent tarafından adsorbe edilebilen farklı farklı maddelerin belirlenmesindeki en önemli iki faktör, adsorbe edilecek maddenin molekül büyüklüğü ve adsorbent-adsorbat arasındaki iyonik kuvvetin büyüklüğüdür [52].

Sulardan pestisitlerin giderimi için başvurulan adsorpsiyon yöntemlerine birçok farklı malzeme kullanılmıştır. Bunların en başında, aktif karbon ile yapılan kesikli adsorpsiyon yöntemi gelmektedir. Aktif karbonun tercih edilme nedenleri ise organik ve inorganik bileşiklerin sulardan giderilmesi konusunda ucuz ve etkili olmasıdır [53]. Aktif karbonun geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekliliği sayesinde, gaz ve suda çözünmemiş ve dağılmış halde bulunan maddeler etkin olarak adsorbe edilebilmektedir [54]. Aktif karbon dışında; Vinod K. ve ark. gübre ve çelik endüstrisi atıkları, Shankar ve ark. zeolit takviyeli titanyum dioksit, Jung ve ark. metal organik kafes yapılarını, Hermosin ve ark. organo kil kullanarak sulu çözeltilerden 2,4-D'nin giderimi üzerinde çalışmalar yapmışlardır [55,56,57,58]. Yapılan bu çalışmada da daha önce pestisitlerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında denenmemiş olan 4 farklı iyon değiştirici polimerik reçine adsorbent olarak incelenmiştir.

## 2.5. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

### 2.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, atık suların iyileştirme prosesleri için kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek için kullanan izotermilerden biridir [59].

Freundlich izotermi Alman bir Fizikokimyacı olan Herbert Max Finly Freundlich tarafından tanımlanmıştır. Freundlich bu izoterm ile heterojen yüzeylerde çok katmanlı sorpsiyonun yanı sıra ideal olmayan sorpsiyon için bir empirik izoterm sunmuştur [60]. Freundlich izotermi aşağıdaki denklem ifade edilmektedir:

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

$Q_e$ : m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Adsorpsiyon denge konsantrasyonu (mg/L)

$K_F$ : İzoterm sabiti

$n$ : Adsorpsiyon derecesi

Yukarıdaki denklem lineerize edilerek aşağıdaki denkleme ulaşılır:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.2)$$

Adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için aşağıdaki denklemden yararlanılmaktadır.

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2.3)$$

$Q_e$ : dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$C_0$ : Adsorbat başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Denge anındaki adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)

$m$ : Adsorbent kütlesi (m)

$V$ : Adsorbent ile etkileşimde olan çözelti hacmi (L)

Adsorpsiyon yüzdesi için denklem 2.4. kullanılmıştır.

$$\% \text{ ADS} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.4)$$

% ADS: Adsorpsiyon yüzdesi

$C_0$ : Adsorbat başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L)

### 2.5.3. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyon için en basit teorik izotermdir. Bu izoterm homojen yüzey üzerindeki adsorpsiyonlara uygulanır ve adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir. Bu izoterm göre, adsorplanan moleküller adsorbent yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur ve doymuş tabakanın oluşmasıyla maksimum adsorpsiyon gerçekleşmiş olur. Langmuir modeli aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir [61,62].

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{K_L}{Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2.5)$$

$C_e$ : Denge derişimi (mg/L)



$Q_e$ : Adsorbentin adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

$Q_m$ : Langmuir sabiti (mg/g)

$K_L$ : Langmuir sabiti

Denklemin her iki tarafı  $C_e$ 'ye bölünürse denklem 2.3 elde edilir.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{K_L}{Q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (2.6)$$

## 2.6. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon işlemi sonucunda, adsorbat ile adsorbentin birbirleri ile temas süreleri baz alındığında, adsorbatın alıkonma süresine ulaşılabilir, bu sayede adsorpsiyonun kinetiği hakkında bilgi edinilebilir. Alıkonma süresinin incelenmesi ve tespiti ile adsorpsiyon işleminin mekanizması hakkında bilgi edinilerek matematiksel modellemeleri oluşturulabilir [63].

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi ile elde edilen datalar ışığında adsorpsiyon kinetiğinin modelleri olan Pseudo birinci dereceden, Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği ve partikül içi difüzyon modellemeleri incelenebilir.

### 2.6.1. Psödo Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Psödo Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği, Lagergen tarafından geliştirilmiştir. Aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{ads} \times (Q_e - Q_t) \quad (2.7)$$

$Q_e$ =Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$Q_t$ = t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$K_{ads}$ = 1. Derece hız sabiti ( $\text{min}^{-1}$ )

$t=0$  ve  $Q_t=0$  olarak ve;  $t=t$  ve  $Q_t=t$  koşulları ile yukarıdaki denklem integre edilir ve aşağıdaki doğrusal eşitlik elde edilir.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{ads} t \quad (2.8)$$

$\ln(Q_e - Q_t)$  ile  $t$  arasında çizilen grafiğin kesim noktası ile  $Q_e$  değerine, eğimi ile  $k_{ads}$  hız sabitine ulaşılabilir.

### 2.6.2. Psödo İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Psödo birinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine benzer olarak, bu hız denklemi de çözelti konsantrasyonundaki adsorpsiyon kapasitesini temel almaktadır. Psödo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{ads} \times (Q_e - Q_t) \quad (2.9)$$

$t=0$  ve  $Q_t=0$  olarak ve;  $t=t$  ve  $Q_t=t$  koşulları ile yukarıdaki denklem integre edilir ve aşağıdaki doğrusal eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_{ads} Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \times t \quad (2.10)$$

$t$  ile  $t/Q_t$  arasında çizilen grafiğin kesim noktası  $Q_e$ , eğimi ise  $k_{ads}$  değerine ulaşmamızı sağlar.

Kesim noktasının eşit olduğu değer ise başlangıç sorbsiyon hızına eşittir. Başlangıç sorbsiyon hızı  $h_0$  ile gösterilmektedir.

$$h_0 = \frac{1}{k_{ads} \times Q_e^2} \quad (2.11)$$

### 2.6.3. Elovich Kinetik Modellemesi

Elovich modeli aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$Q_t = \alpha \ln(\alpha x) + \alpha \ln t \quad (2.12)$$

$Q_e$ : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi

$Q_t$ : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi

$\alpha$ : Desorpsiyon sabiti

a: Kemosorpsiyon hız sabiti

Int ile  $Q_t$  arasında çizilen grafiğin kesim noktası a, eğimi ise  $\alpha$  değerine ulaşmamızı sağlar.

## 2.7. DESORPSİYON

Bir adsorbentin başarısı sadece adsorpsiyon kapasitesi ile belirlenemez. Buna ilave olarak adsorbentin adsorbatı geri salması yani desorpsiyon yeteneği de önemlidir. Bu çalışmada adsorpsiyon işleminin tamamlanmasının ardından katı faz uygun çözücü ile yıkandıktan sonra desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Böylelikle reçinelerin rejenerasyon kabiliyeti ve verimlilikleri hesaplanmış, tekrar kullanılabilirlikleri değerlendirilmiştir. Yüzde olarak desorpsiyon verimi (% DES) denklem 2.9 ile hesaplanmıştır.

$$\%DES = \frac{C_d V_d}{(C_0 - C_e)V} \times 100 \quad (2.13)$$

Burada  $C_d$ , adsorbatın desorpsiyon çözeltisindeki konsantrasyonunu (mg/L),  $V_d$  ise desorpsiyon solüsyonunun hacmini (L) göstermektedir.

### **3. MALZEME VE YÖNTEM**

#### **3.1. MALZEME VE CİHAZLAR**

Bu çalışmada kullanılan amberlit reçineler XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 Sigma-Aldrich markalı üreticiye ait olup pestisit 2,4-D de aynı şekilde Sigma-Aldrich markalı üreticiden temin edilmiştir. Adsorpsiyon çözeltisi için destile su kullanılmıştır.

Pestisit ve reçineler Shimadzu ATX224 markalı hassas terazide tartılmıştır. Pestisit çözeltisinin ve NaOH çözeltilerinin hazırlık aşamalarında Protech marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon uygulamaları için Nüve ST 30 marka çalkalayıcı kullanılmıştır. Numunelerin analizi PG Instruments T60 UV marka spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

#### **3.2. NUMUNE HAZIRLIĞI**

Yapılan bu çalışmada adsorbent miktarı, sıcaklık ve pH parametrelerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca her bir reçine için adsorpsiyonda dengeye gelme süreleri incelenmiştir. En son olarak desorpsiyon denemeleri yapılarak her bir reçinenin rejenerasyon verimliliği ölçülmüştür.

##### **3.2.1. Dengeye Gelme Süresi için Numune Hazırlığı**

20 ppm pestisit çözeltisi için yaklaşık olarak 0.02 g 2,4-D, 1 L'lik balon jojenin içerisine tartılmıştır. Yaklaşık 500 mL destile su eklenip Protech marka ultrasonik banyoda pestisit çözünmesi sağlanmıştır. Hacim 1L'ye tamamlanmıştır. Diğer taraftan, XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinden yaklaşık 1 g tartılmıştır. Reçinelerin üzerine 25 mL 20 ppm'lik pestisit çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan adsorpsiyon çözeltileri oda sıcaklığında muhafaza edilen çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan çözeltiler 0.45 µm filtreden (Sartorius RC) süzüldükten sonra 2,4-D değerleri spektrofotometrik olarak (282 nm) ölçülmüştür. Bu işlem adsorpsiyon değeri dengeye gelinceye (sabitleninceye) kadar sürdürülmüştür.

### **3.2.2. Adsorbent Miktarı Denemeleri Numune Hazırlığı**

XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinden yaklaşık olarak 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 ve 0.0625mg tartılmıştır. Belirlenen miktarlarda reçine ihtiva eden 100 mL'lik erlenlere, 20 ppm'lik pestisit çözeltisinden 25'er mL eklenmiştir. Buharlaşmayı engellemek için her bir erlen Parafilm ile kaplanmıştır. Hazırlanan adsorpsiyon çözeltileri oda sıcaklığında bulunan çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Dengeye gelme sürelerine kadar çalkalandıktan sonra yine aynı şekilde spektrofotometrik ölçümler yapılmıştır.

### **3.2.3. Sıcaklık Denemeleri**

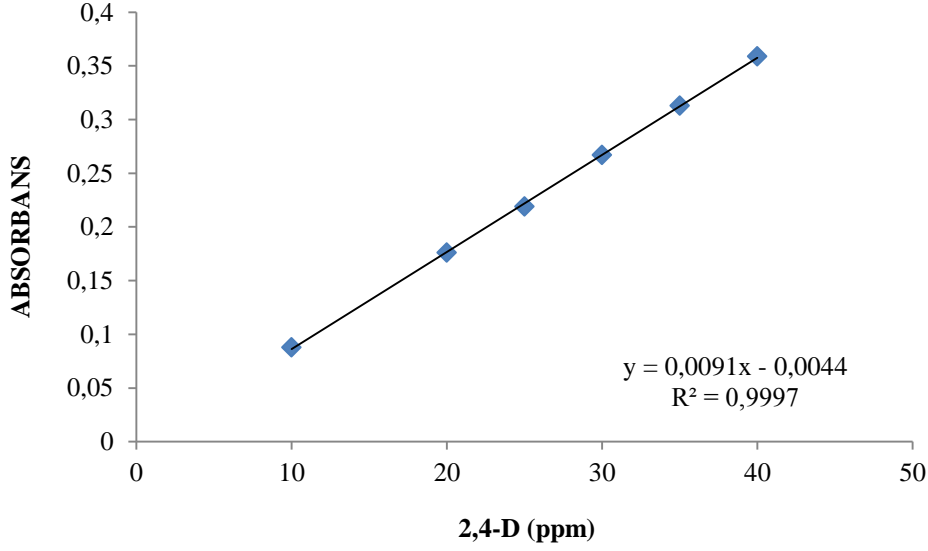
Pestisit çözeltisi başlangıçta 40 ppm olarak hazırlanmış ve sırasıyla 35, 30, 25, 20 ve 10 ppm olacak şekilde seyreltilmiştir. Her bir reçine için farklı sıcaklık (298, 303, 308, 313 ve 318 K) değerlerinde az önce bahsedilen adsorpsiyon işlemleri uygulanmıştır.

### **3.2.4. pH Denemeleri Numune Hazırlığı**

Pestisit çözeltisi 20 ppm olarak hazırlanmış ve pH değeri 3, 5, 6, 9 ve 11 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltinin asitliğini ayarlayabilmek için 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH solüsyonları kullanılmıştır.

### **3.2.5. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi**

40 ppm'lik pestisit çözeltisi hazırlanıp seyreltilerek 35, 30, 25, 20 ve 10 ppm'lik çözeltiler elde edilmiştir. Çözeltideki 2,4-D miktarını hesaplayabilmek için gerekli olan kalibrasyon eğrisi ve eşitliği Şekil 3.1 ile verilmiştir.



Şekil 3.1: 2,4-D'nin sulu çözeltisine ait kalibrasyon eğrisi.

### 3.2.6. Desorpsiyon İçin Numune Hazırlığı

Yaklaşık 1 gram tartılan reçinelerin adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra reçineler süzgeç kağıdı yardımıyla süzülmüştür. Süzme işleminin tamamlanmasıyla reçineler kurumaları için bir gün süreyle bekletilmiştir. Kurutulan reçinelerin miktarları kaydedildikten sonra etanol ve metanol ile yıkanarak desorpsiyon verimlilikleri hesaplanmıştır. Yeterli verim elde edilememiştir, bu nedenle desorpsiyon denemelerine etanol ve metanol ile devam edilmemiştir. Yeniden hazırlanan adsorpsiyon numuneleri farklı normalitelere sahip NaOH ile yıkanmıştır. Dengeye gelme süresi sonunda desorpsiyon değerleri ölçülmüştür. Bu şekilde iki döngü tamamlanmıştır. Böylelikle reçinenin desorpsiyon verimliliği hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

## 4. BULGULAR

### 4.1. PESTİSİT ÇÖZELTİSİ İLE AMBERLİT REÇİNELERİN ADSORPSİYON DENEMELERİ

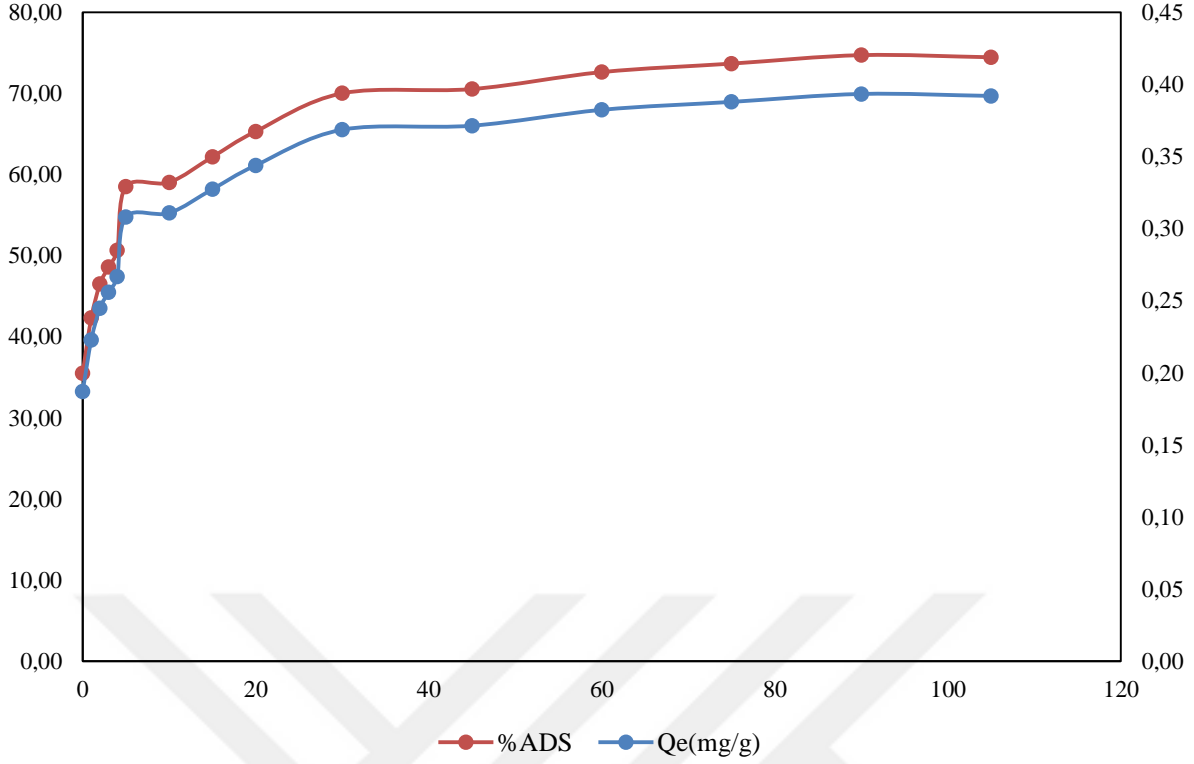
#### 4.1.1 Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

Yaklaşık 1g tartılan reçinelerin dengeye gelmesi için aşağıdaki gibi belirli aralıklarla ölçümler alınmıştır. Kesikli adsorpsiyon işlemi 150 rpm hızındaki su banyosunda gerçekleştirilip, çalkalayıcının sıcaklığı 298 K'de sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon, sulu çözelti içerisindeki pestisit konsantrasyonunun sabitlenmesine (dengeye ulaşması) kadar devam etmiştir.

XAD-2'nin performansı incelendiğinde (Tablo 4.1), 60. dakikadan itibaren konsantrasyonun sabitlendiği, adsorbat ile adsorbentin dengeye ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.1).

**Tablo 4.1:** XAD-2 reçinesinin dengeye gelme süresinin belirlenmesi.

Zaman (dak)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ADS (%)
1	13.56	0.19	35.52
2	12.13	0.22	42.31
3	11.25	0.24	46.49
4	10.81	0.26	48.58
5	10.37	0.27	50.67
10	8.73	0.31	58.51
15	8.62	0.31	59.03
20	7.96	0.33	62.17
30	7.30	0.34	65.30
45	6.31	0.37	70.01
60	6.20	0.37	70.53
75	5.76	0.38	72.62
90	5.54	0.39	73.66
105	5.32	0.39	74.71
120	5.37	0.39	74.45



Şekil 4.1: 2,4-D çözeltisinin XAD-2 ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi.

XAD-4'e bakıldığında (Tablo 4.2), 75. dakikadan itibaren konsantrasyonun sabitlendiği, adsorbat ile adsorbentin dengeye ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.2).

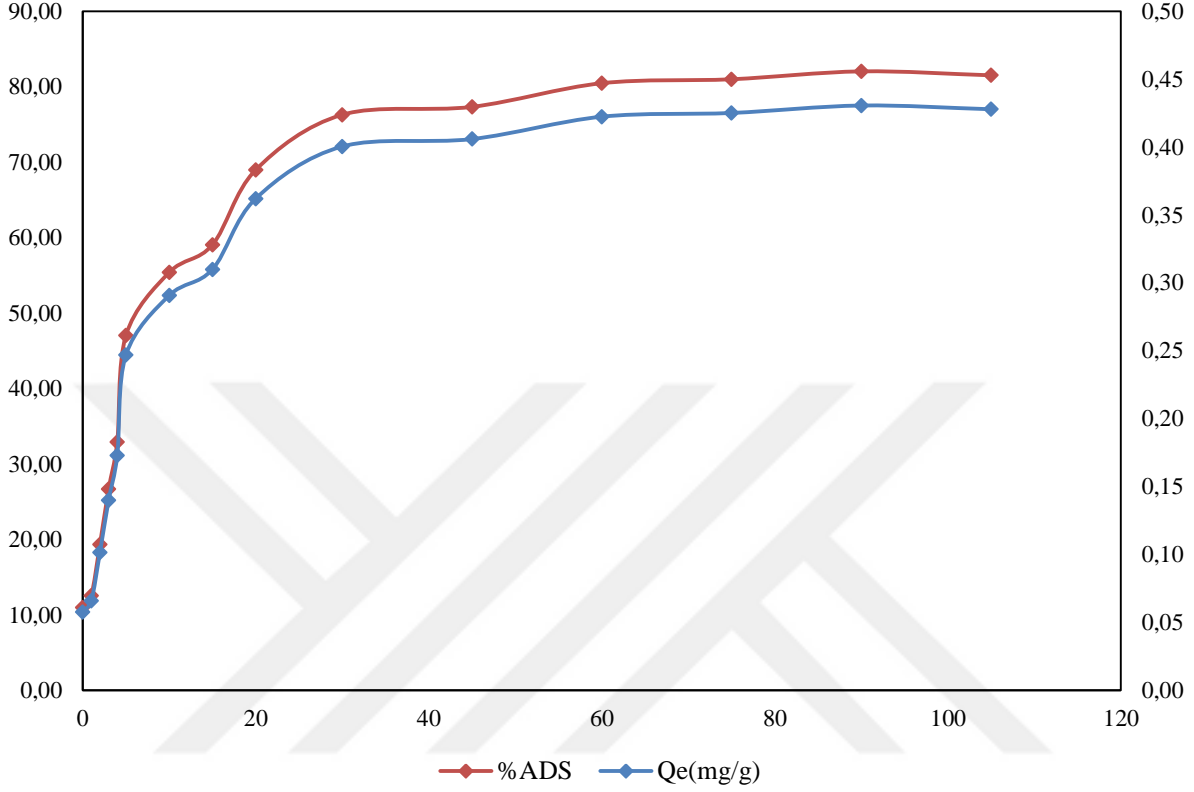
Tablo 4.2: XAD-4 reçinesinin dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Zamanı (dak)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ADS (%)
1	18.73	0.06	10.96
2	18.40	0.07	12.53
3	16.97	0.10	19.32
4	15.43	0.14	26.64
5	14.11	0.17	32.91
10	11.14	0.25	47.01
15	9.38	0.29	55.38
20	8.62	0.31	59.03
30	6.53	0.36	68.96
45	4.99	0.40	76.28
60	4.77	0.41	77.32
75	4.11	0.42	80.46

Tablo 4.2 (devam)



<b>90</b>	4.00	0.43	80.98
<b>105</b>	3.78	0.43	82.02
<b>120</b>	3.89	0.43	81.50



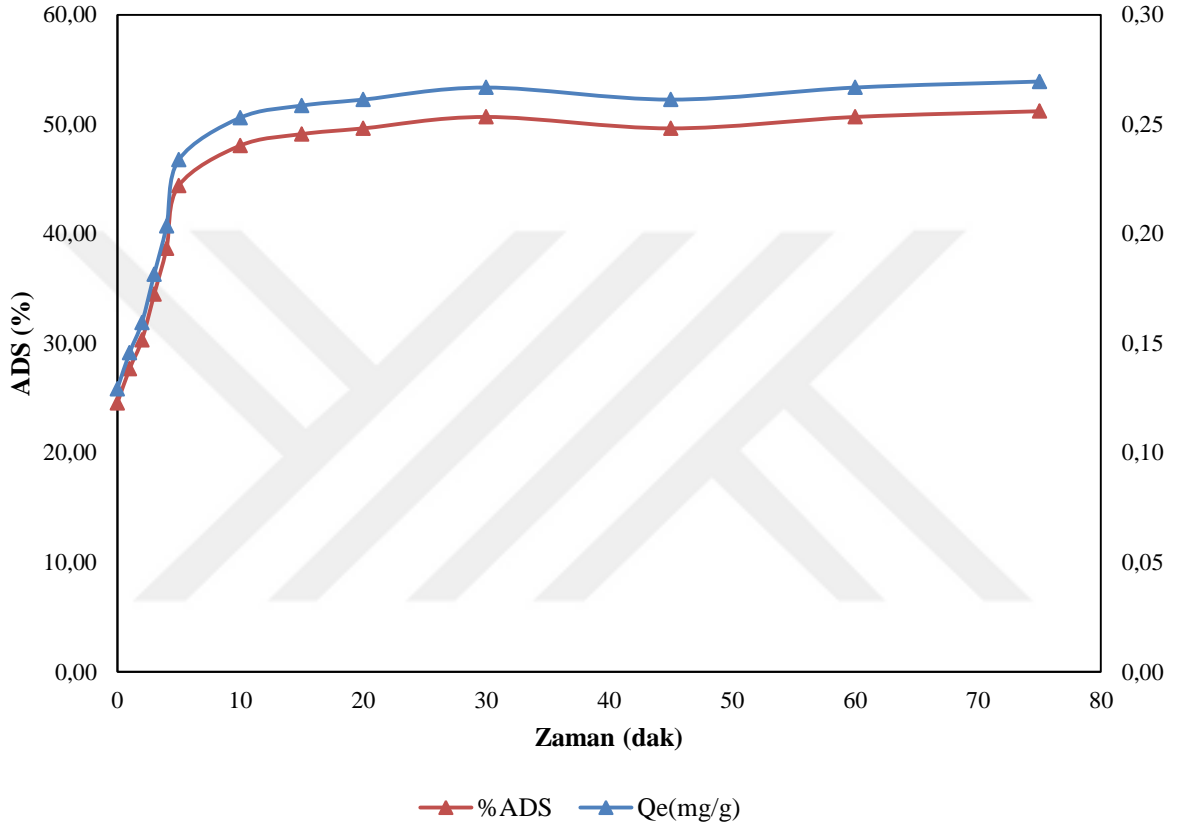
**Şekil 4.2:** 2,4-D çözeltisinin XAD-4 ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi.

XAD-7 söz konusu olduğunda (Tablo 4.3), 30. dakikadan itibaren konsantrasyonun sabitlendiği belirlenmiştir (Şekil 4.3).

**Tablo 4.3:** XAD-7 reçinesinin dengeye gelme süresinin belirlenmesi.

Zaman (dak)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ADS (%)
<b>1</b>	15.87	0.13	24.55
<b>2</b>	15.21	0.15	27.68
<b>3</b>	14.66	0.16	30.29
<b>4</b>	13.78	0.18	34.47
Tablo 4.3 (devam)			
<b>5</b>	12.90	0.20	38.65
<b>10</b>	11.69	0.23	44.40

<b>15</b>	10.92	0.25	48.06
<b>20</b>	10.70	0.26	49.10
<b>30</b>	10.59	0.26	49.63
<b>45</b>	10.37	0.27	50.67
<b>60</b>	10.59	0.26	49.63
<b>75</b>	10.37	0.27	50.67
<b>90</b>	10.26	0.27	51.20

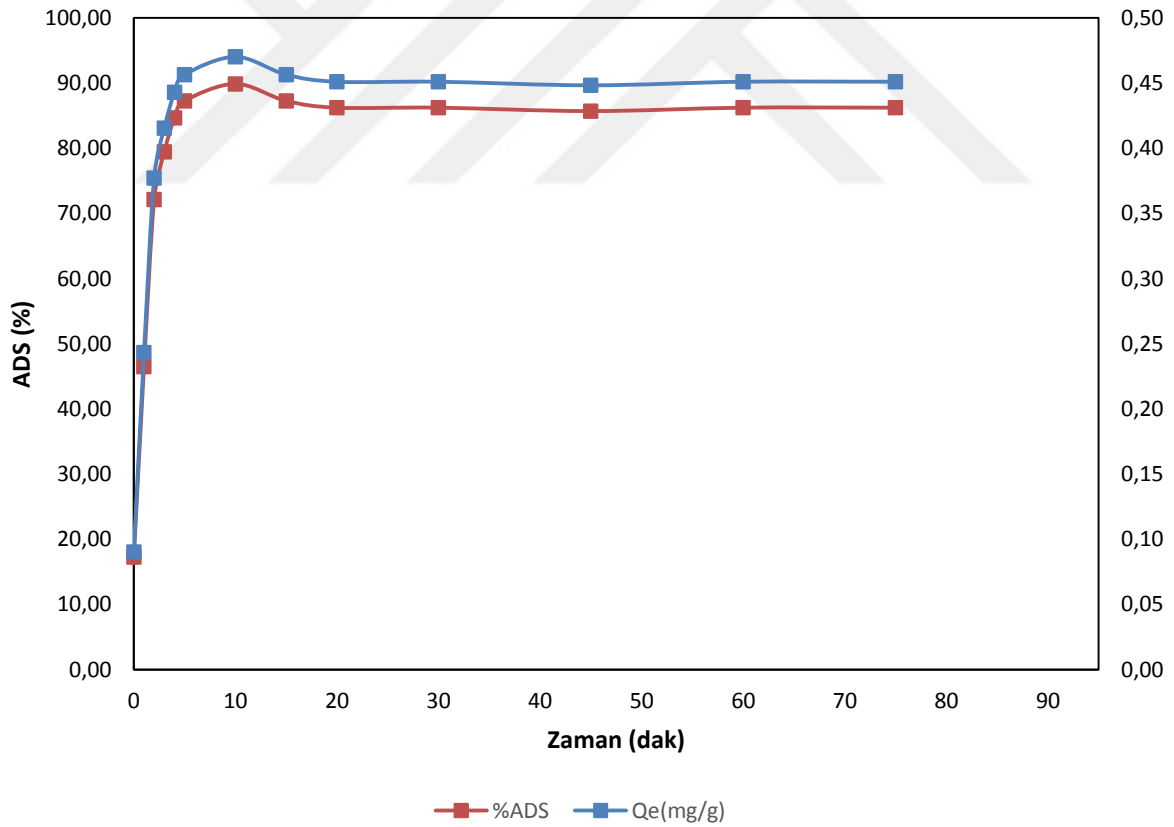


**Şekil 4.3:** 2,4-D çözeltisinin XAD-7 ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi.

XAD-16'nın performansı incelendiğinde (Tablo 4.4), 30. dakikadan itibaren, konsantrasyonun sabitlendiği gözlenmiştir (Şekil 4.4).

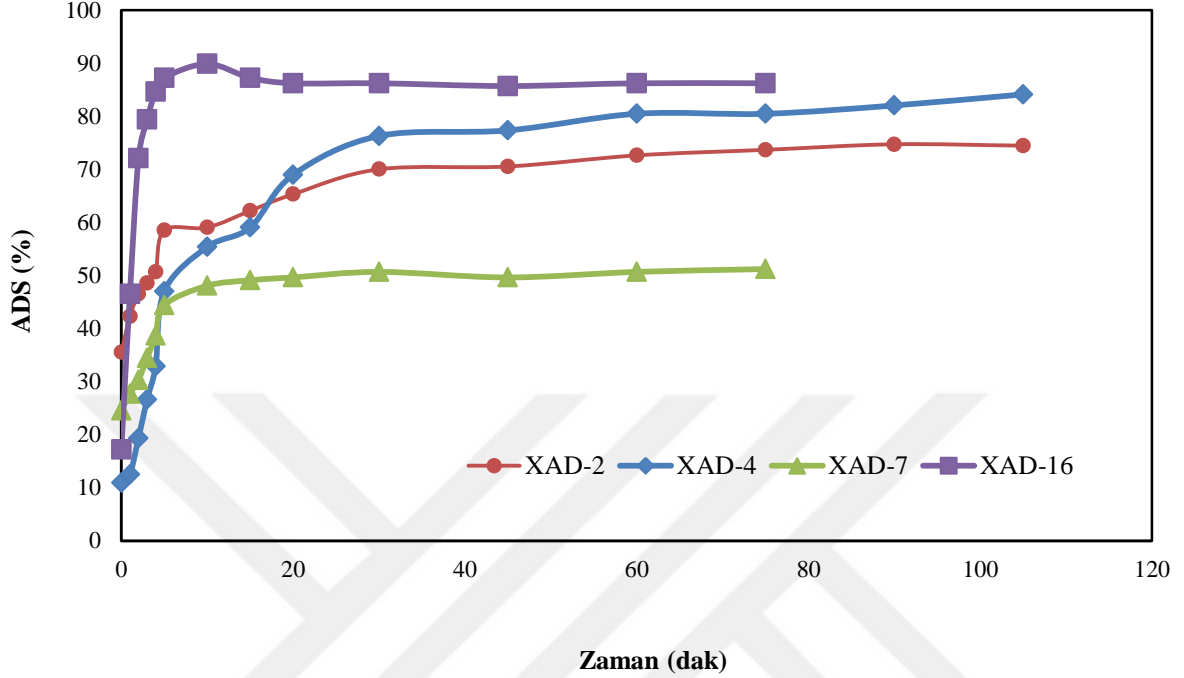
**Tablo 4.4:** XAD-16 reçinesinin dengeye gelme süresinin belirlenmesi.

Zaman (dak)	C <sub>e</sub> (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	ADS (%)
1	17.41	0.09	17.22
2	11.25	0.24	46.49
3	5.87	0.38	72.10
4	4.33	0.42	79.41
5	3.23	0.44	84.64
10	2.68	0.46	87.25
15	2.13	0.47	89.86
20	2.68	0.46	87.25
30	2.90	0.45	86.21
45	2.90	0.45	86.21
60	3.01	0.45	85.68
75	2.90	0.45	86.21
90	2.90	0.45	86.21



**Şekil 4.4:** 2,4-D çözeltisinin XAD-16 ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi.

Şekil 4.5'te ise kullanılmış olan tüm reçinelerin dengeye ulaşma süreleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tüm reçineler için ilk 5-10 dakika hızla adsorpsiyonun gerçekleştiği, 10. dakikadan sonra ise reçinelerin yavaş yavaş denge konsantrasyonlarına ulaştığı görülmektedir.



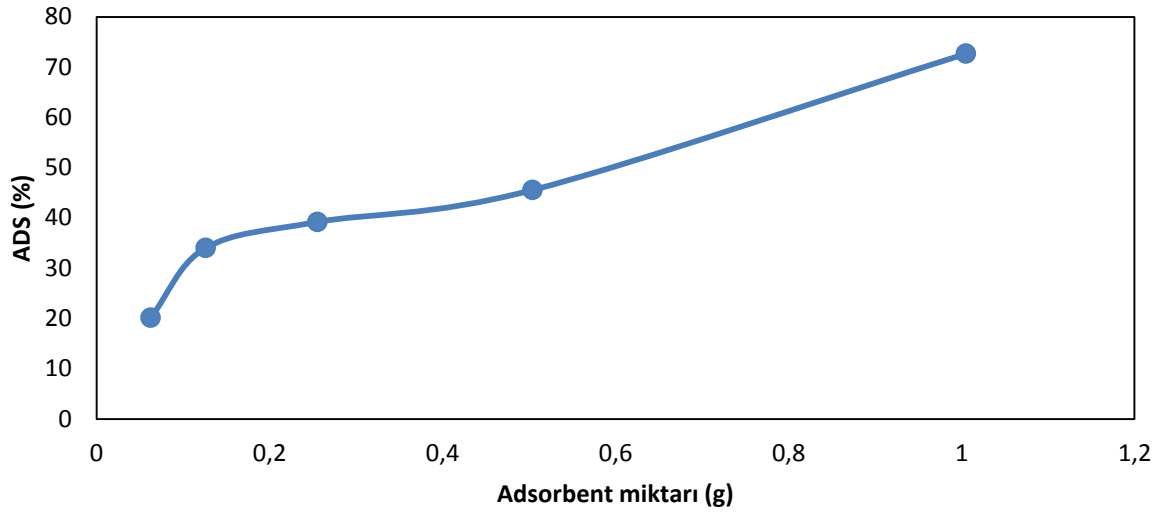
Şekil 4.5: Pestisit çözeltisinin amberlit reçineler ile adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süreleri.

#### 4.1.2. Adsorbent Miktarı Denemeleri

Tartım miktarları Tablo 4.5'te verilen XAD-2 reçinesinin 25 mL 20 ppm'lik pestisit çözeltisi ile adsorpsiyonu, 150 rpm çalkalama hızı ve 298 K sabit sıcaklıklaki su banyosunda 30 dak boyunca izlenmiştir. Adsorbat-adsorbent dengeye ulaştıktan sonra Şekil 4.6.'daki grafik elde edilmiştir.

Tablo 4.5: 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-2'nin miktarının etkisi.

Adsorbent Miktarı (g)	$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	ADS (%)
1,005	5,21	0,34	72,66
0,504	10,37	0,43	45,55
0,2554	11,58	0,73	39,20
0,1260	12,57	1,29	34,01
0,0626	15,21	1,53	20,1638

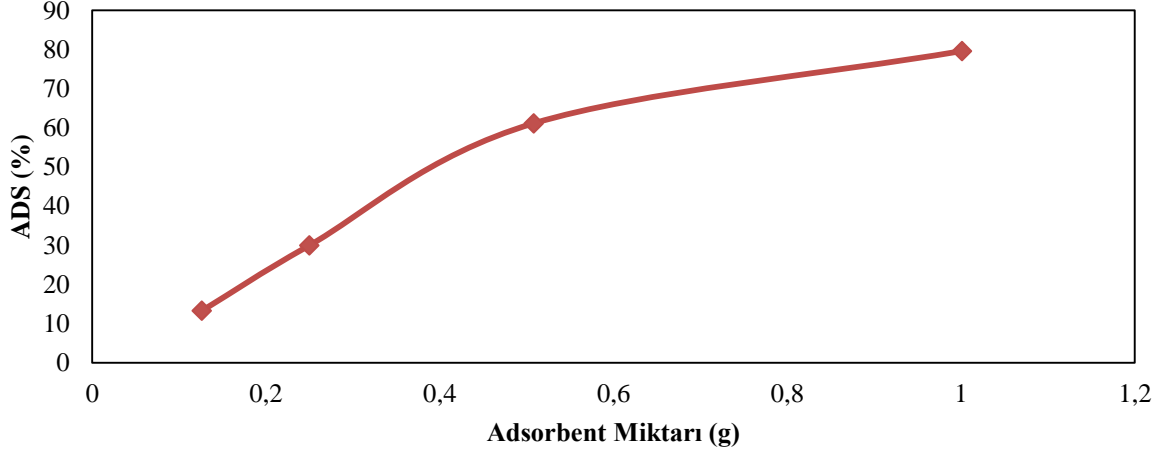


**Şekil 4.6:** 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-2'nin miktarının etkisi.

Tablo 4.6, XAD-4 reçinesine ait miktarların adsorpsiyona etkilerini göstermektedir. Adsorbat-adsorbent dengeye ulaştıktan sonra Şekil 4.7 ile görsel olarak sunulmuştur.

**Tablo 4.6:** 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-4'ün miktarının etkisi.

Adsorbent Miktarı (g)	$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	ADS (%)
1,0011	3,89	0,38	79,58
0,5082	7,41	0,57	61,12
0,2501	13,34	0,57	29,97
0,1261	16,53	0,50	13,24
0,0654	17,41	0,628	8,63

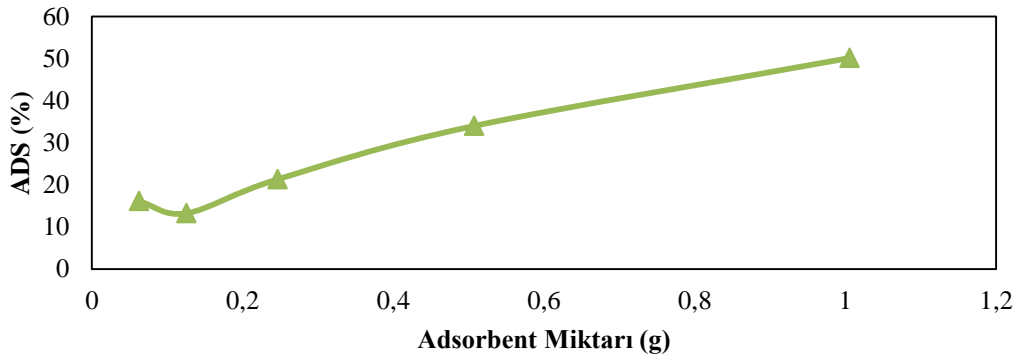


**Şekil 4.7:** 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-4'ün miktarının etkisi.

Tablo 4.7, XAD-7 reçinesine ait miktarların adsorpsiyona etkilerini göstermektedir. Adsorbat-adsorbent dengeye ulaştıktan sonra Şekil 4.8 ile görsel olarak sunulmuştur.

**Tablo 4.7:** 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-7'nin miktarının etkisi

Adsorbent Miktarı (g)	$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	ADS (%)
1,0056	9,49	0,24	50,16
0,5072	12,57	0,32	34,01
0,2464	14,99	0,41	21,32
0,1252	16,53	0,50	13,24
0,0624	15,98	1,23	16,13

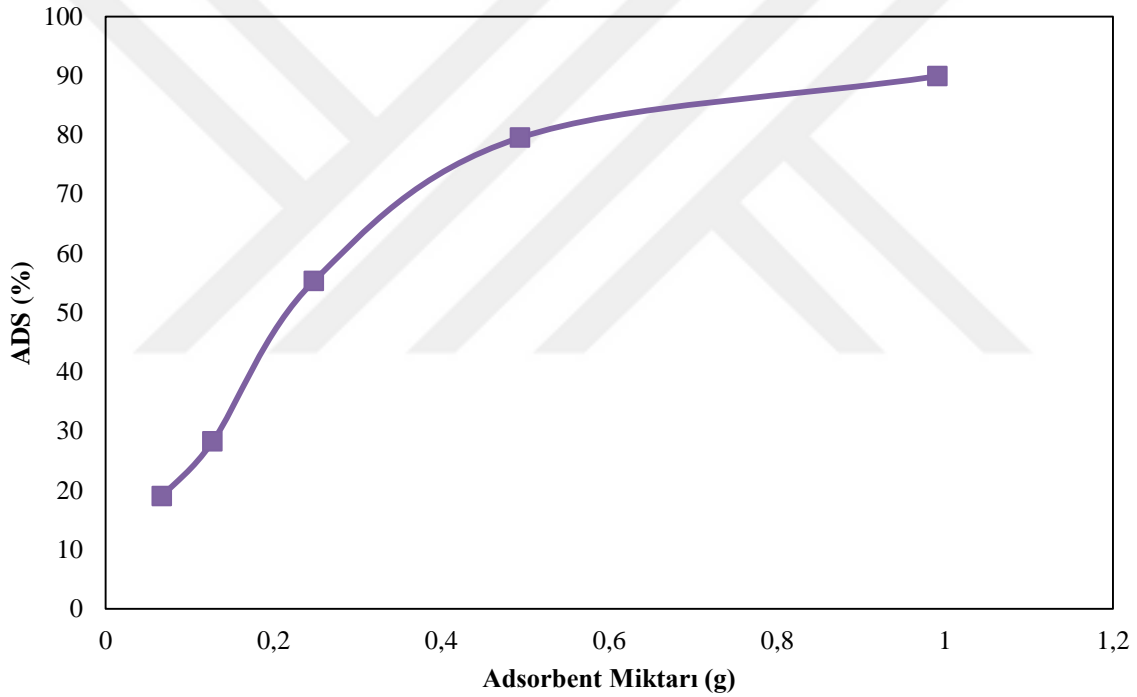


**Şekil 4.8:** 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-7'nin miktarının etkisi.

Tablo 4.8 XAD-16 reçinesine ait miktarların adsorpsiyona etkilerini göstermektedir. Adsorbat-adsorbent dengeye ulaştıktan sonra Şekil 4.9 ile görsel olarak sunulmuştur.

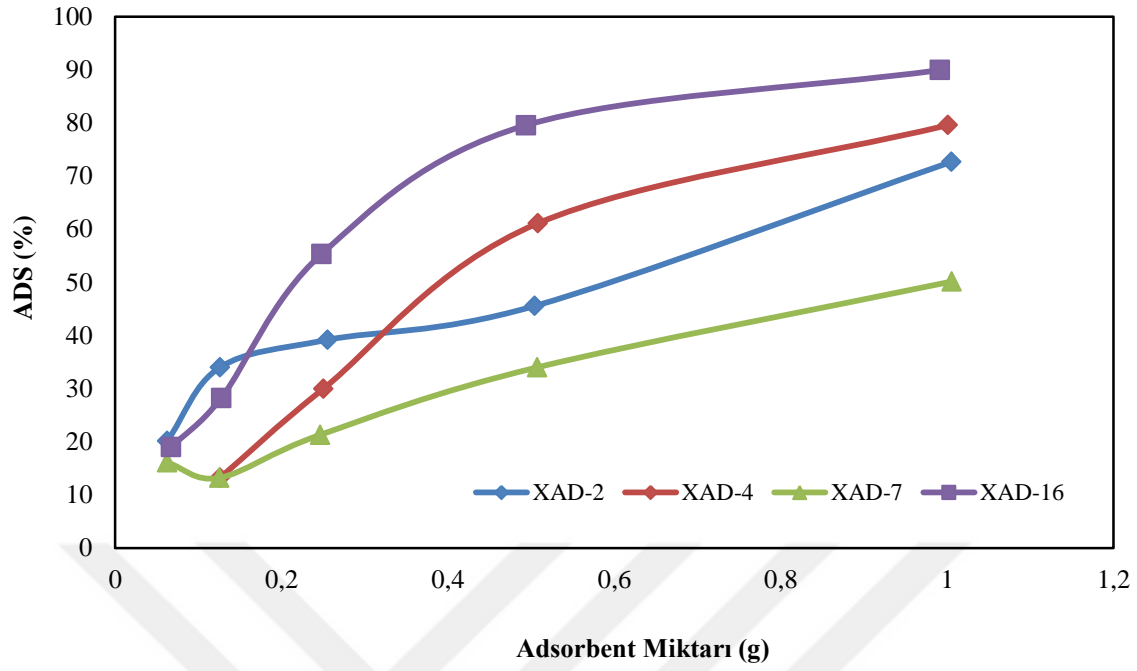
**Tablo 4.8:** 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-16'nın miktarının etkisi.

Adsorbent Miktarı (g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	ADS (%)
0,9912	1,91	0,43	89,93
0,4937	3,89	0,77	99,08
0,2481	8,51	1,06	97,99
0,1274	13,67	1,06	96,77
0,0671	15,43	1,35	96,35



**Şekil 4.9:** 2,4-D'nin adsorpsiyonunda XAD-16'nın miktarının etkisi.

Karşılaştırmalı sonuçlar Şekil 4.10 ile de sunulmuştur. Reçinelerin miktarlarının artması ile adsorpsiyon performansının da doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Adsorbent miktarının artmasıyla adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanlarını artmaktadır, bunun sonucu olarak da adsorpsiyon yüzdelerinde artış gözlemlenmektedir.



Şekil 4.10: Pestisit çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki amberlit reçineler ile adsorpsiyonu.

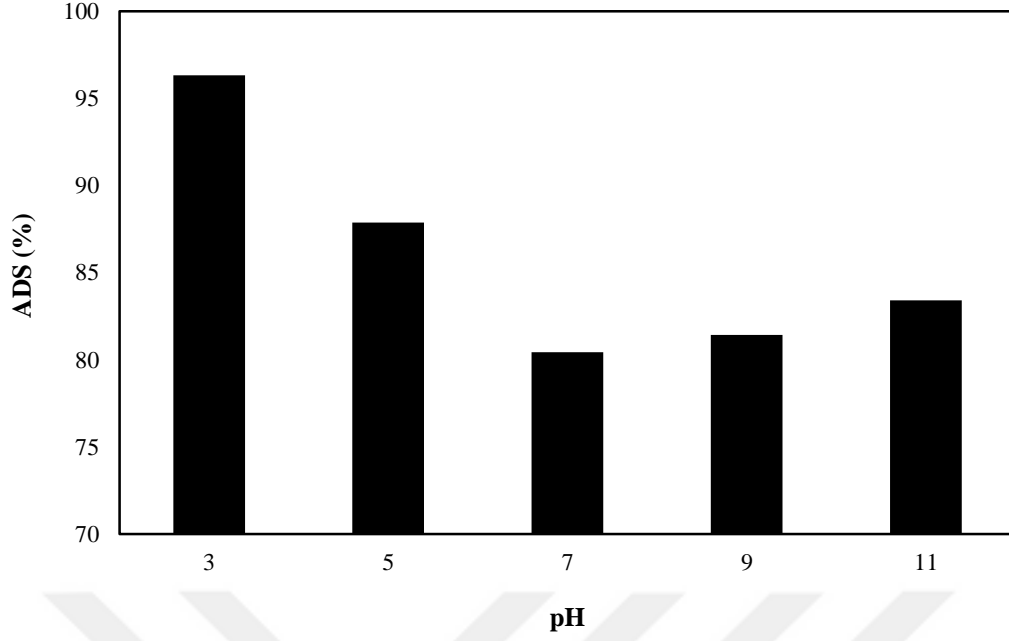
#### 4.1.3. pH Denemeleri

Yaklaşık 1 g tartımı alınan reçinelerin 25 mL 20 ppm'lik pestisit çözeltileri, 0.1 N HCl ve NaOH solüsyonları ile 3, 5, 7, 9 ve 11 pH değerlerine ayarlanmıştır. XAD-2'nin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmaların farklı pH'lardaki sonuçları Tablo 4.9'da sunulmuştur. Denge süresine ulaşan çözeltilerin adsorpsiyon yüzdeleri ise Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.9: XAD-2 ile 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.

pH	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	ADS (%)
3	0,81	0,54	96,33
5	2,68	0,49	87,88
7	4,33	0,45	80,44
9	4,11	0,45	81,43
11	3,67	0,46	83,41



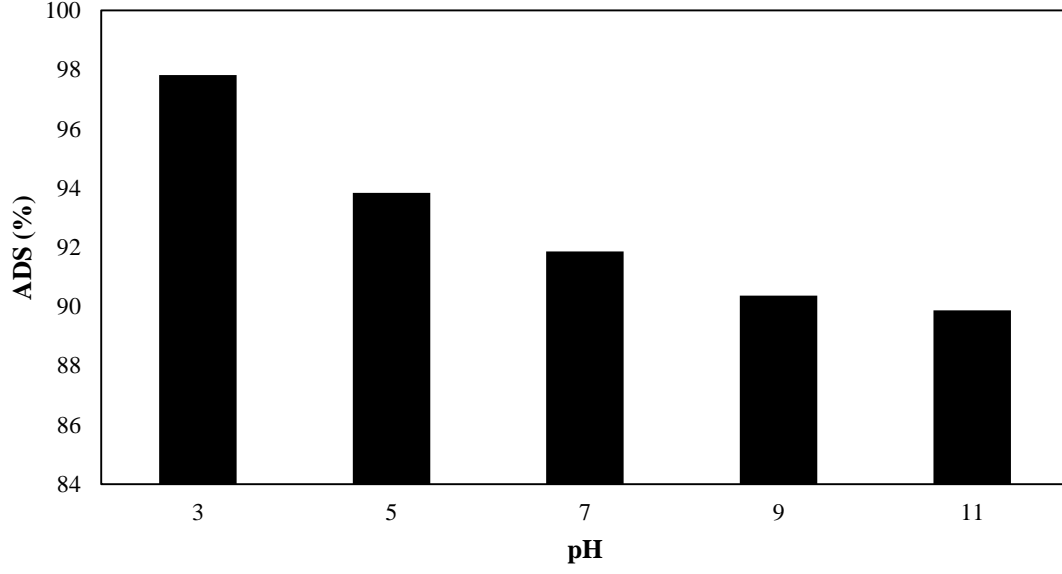


**Şekil 4.11:** Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltisinin XAD-2 ile adsorpsiyonu.

XAD-4'ün adsorbent olarak kullanıldığı çalışmaların farklı pH'lardaki sonuçları Tablo 4.10' da sunulmuştur. Denge süresine ulaşan çözeltilerin adsorpsiyon yüzdeleri ise Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.10:** XAD-4 ile 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.

pH	$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	ADS (%)
3	0,48	0,54	97,82
5	1,36	0,52	93,84
7	1,80	0,51	91,86
9	2,13	0,50	90,37
11	2,24	0,50	89,87

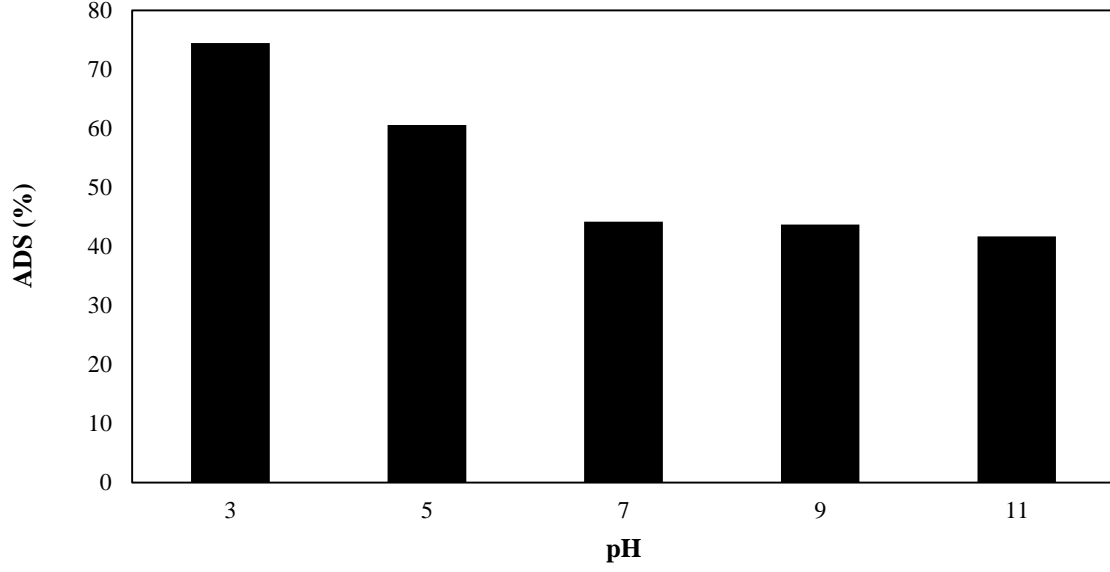


**Şekil 4.12:** Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltisinin XAD-4 ile adsorpsiyonu.

XAD-7'nin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmaların farklı pH'lardaki sonuçları Tablo 4.11' de sunulmuştur. Denge süresine ulaşan çözeltilerin adsorpsiyon yüzdeleri ise Şekil 4.13' te gösterilmiştir.

**Tablo 4.11:** XAD-7 ile 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.

pH	$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	ADS (%)
3	5,65	0,41	74,48
5	8,73	0,33	60,58
7	12,35	0,24	44,19
9	12,46	0,24	43,69
11	12,90	0,23	41,71

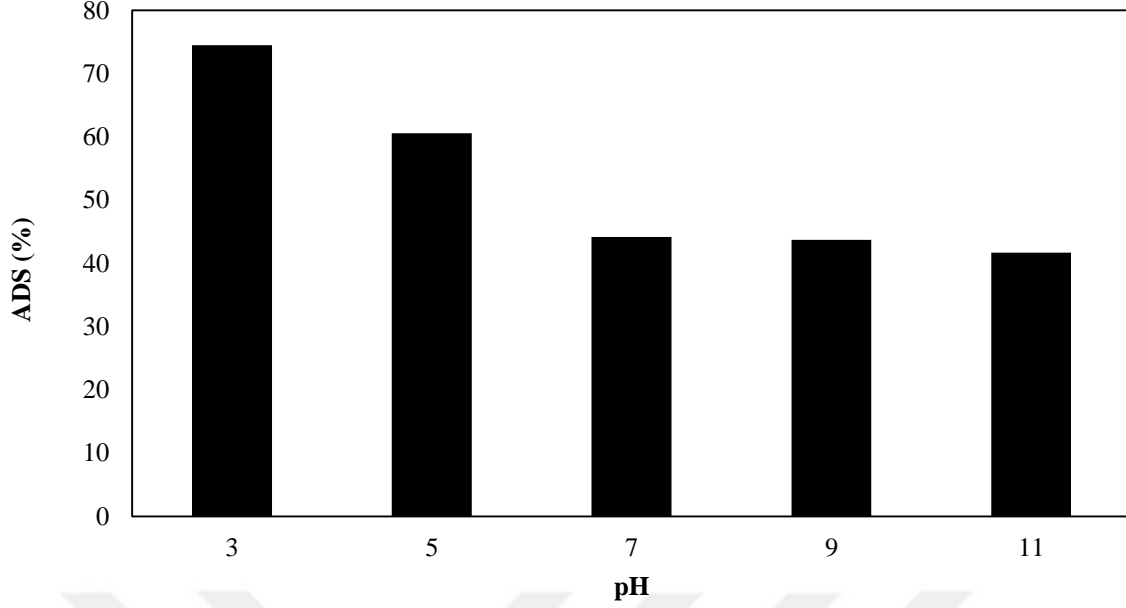


**Şekil 4.13:** Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltisinin XAD-7 ile adsorpsiyonu.

XAD-16'nın adsorbent olarak kullanıldığı çalışmaların farklı pH'lardaki sonuçları Tablo 4.12' de sunulmuştur. Denge süresine ulaşan çözeltilerin adsorpsiyon yüzdeleri ise Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

**Tablo 4.12:** XAD-16 ile 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.

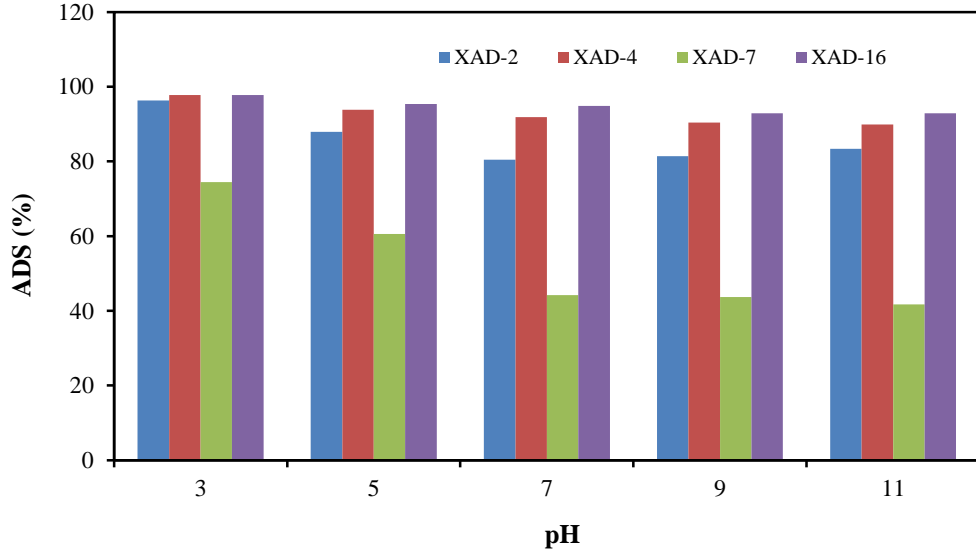
pH	$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	ADS (%)
3	0,48	0,60	97,82
5	1,03	0,59	95,33
7	1,14	0,59	94,84
9	1,58	0,57	92,85
11	1,58	0,567	92,85



**Şekil 4.14:** Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltisinin XAD-16 ile adsorpsiyonu.

pH değerlerinin reçineler üzerindeki etkisinin karşılaştırmalı grafiği ise Şekil 4.15'te verilmiştir. 4 reçinenin de asidik çözeltilerde daha etkin adsorpsiyon etkinliği gösterdiği gözlemlenmiştir. pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon yüzdelerinin azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir:

Bir pestisit türü olan 2,4-D'nin  $pK_a$  değeri yaklaşık olarak 2.87 olarak bilinmektedir.  $pH > pK_a$  olduğu durumlarda 2,4-D negatif yüklenmektedir. Dolayısıyla, reçinenin yüzeyi de negatif yüklenmektedir. Bu nedenle yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi daha düşük olmaktadır. Bu durum hidrojen bağlarının etkisi ile açıklanabilir [64,65]. Yüksek pH değerlerinde, asidik pestisitteki hidroksil grupları  $H^+$  ve diğer anyonlara indirgendikleri için hidrojen bağı etkileşimleri azalmaktadır.



Şekil 4.15: Farklı pH değerlerindeki pestisit çözeltilerinin amberlit reçineler ile adsorpsiyonu.

#### 4.1.4. Sıcaklık Etkisi

2,4-D pestisidinin amberlit XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine adsorpsiyonunda, sıcaklığın etkisini gözlemlemek amacıyla 5 farklı sıcaklık (298, 303, 308, 313 ve 318 K) değerinde adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

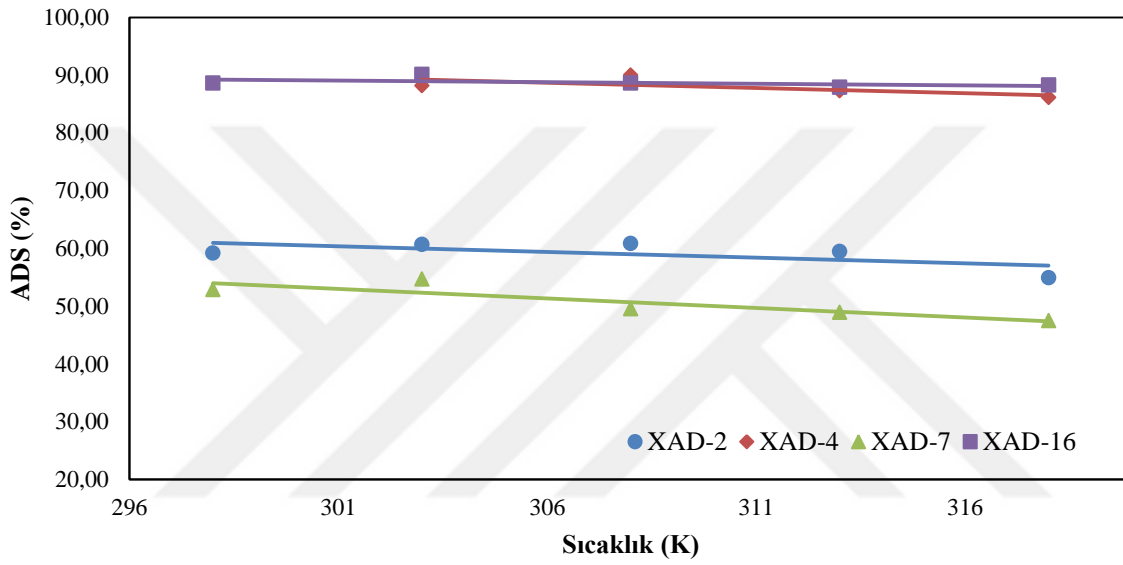
Pestisitlerin sıcaklık değişimine göre gösterdikleri adsorpsiyon yüzdeleri Tablo 4.13' te görülmektedir. Şekil 4.16' dan da görülebileceği üzere sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon yüzdeleri düşüş göstermektedir fakat çok yüksek bir düşüş görülmemektedir. Bu nedenle ortam sıcaklığı referans alınarak adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.13: Sıcaklığın 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi.

Reçine	Sıcaklık (K)				
	298	303	308	313	318
	ADS (%)				
XAD-2	59	60	61	59	55

Tablo 4.14 (devam)

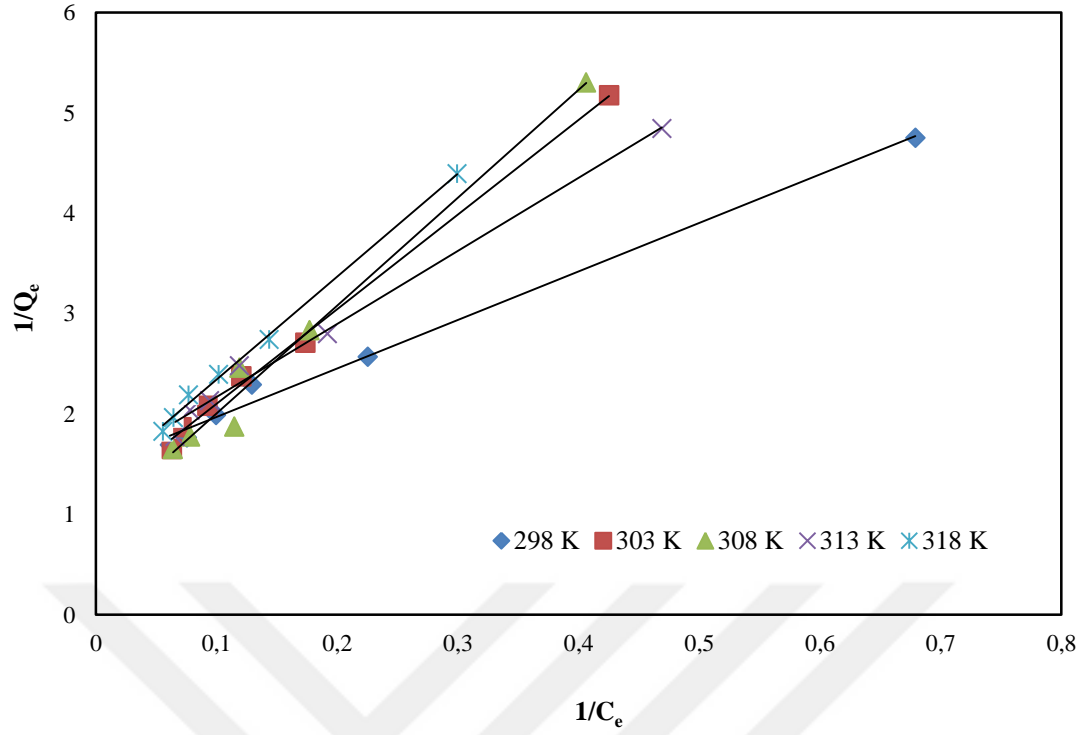
XAD-4	89	88	89	88	86
XAD-7	53	55	49	49	47
XAD-16	89	90	88	88	88



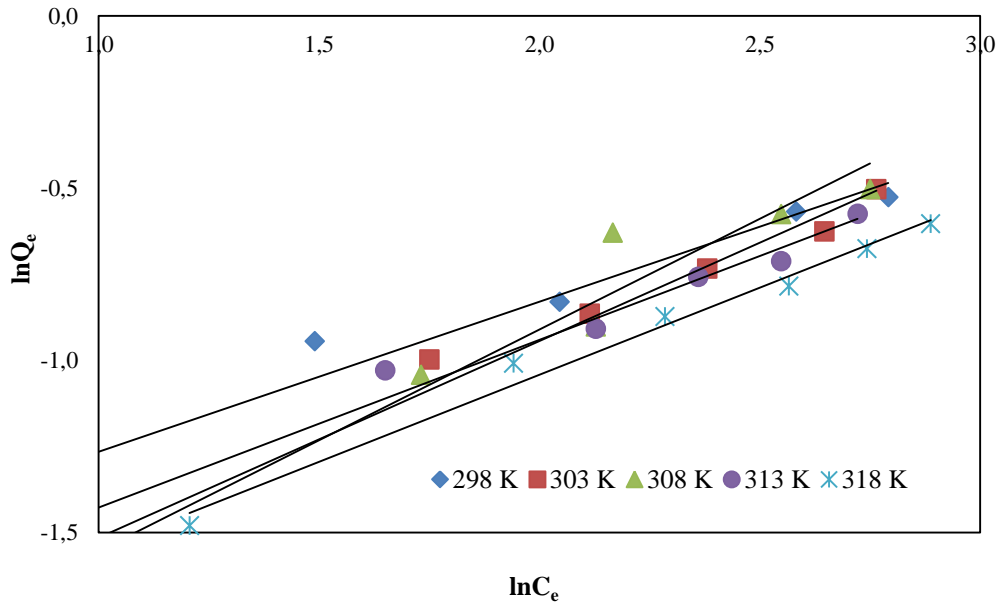
Şekil 4.16: Farklı sıcaklıklardaki pestisit çözeltilerinin amberlit reçineler ile adsorpsiyonu.

#### 4.1.5. Adsorpsiyon İzotermleri

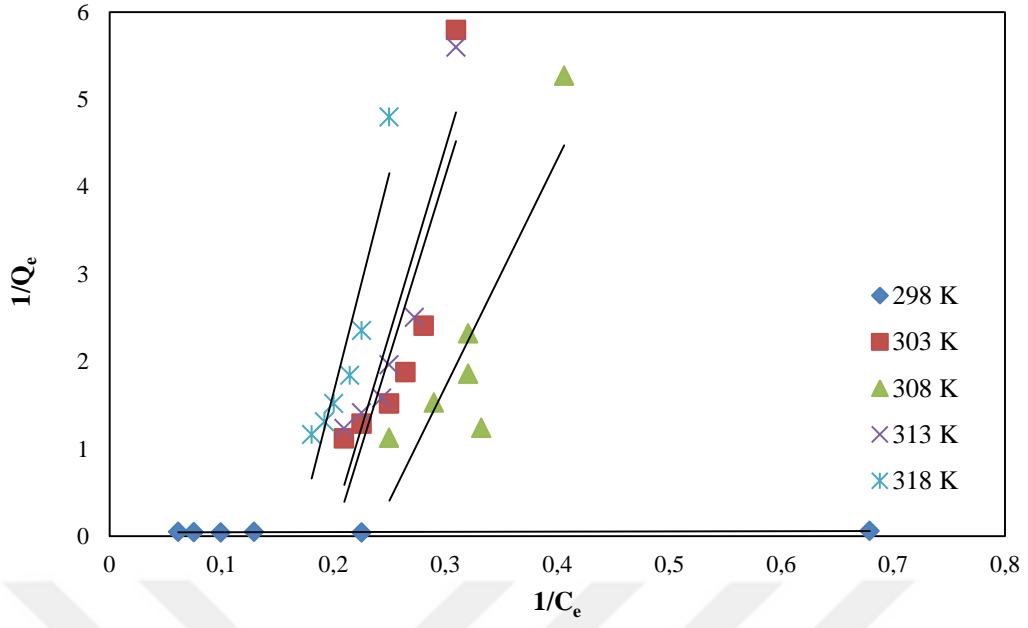
Sulu çözeltilerin adsorpsiyon izotermlerinin anlaşılması ve açıklanabilmesi için en sık kullanılan izotermler Freundlich ve Langmuir izotermleridir. Bu çalışmada da adsorpsiyon izotermlerinin bu iki izoterme uygunlukları incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi sonucu elde edilen veriler ışığında oluşturulan Freundlich izotermi grafikleri Şekil 4.17-4.23 ile; Langmuir izoterm grafikleri ise Şekil 4.18-4.24 ile gösterilmektedir.



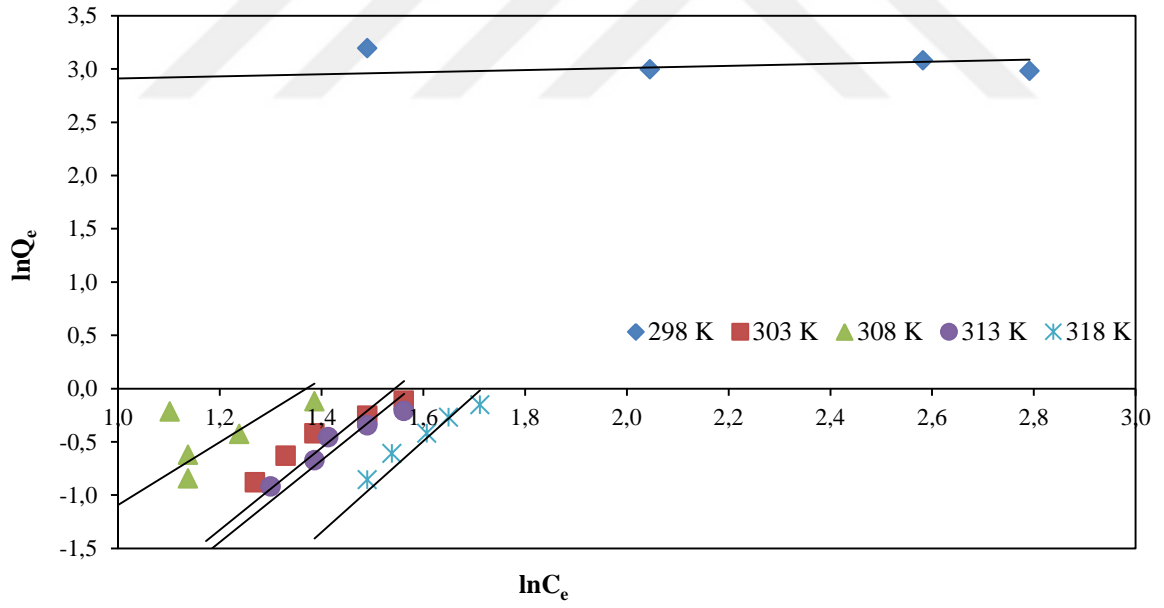
Şekil 4.17: 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-2 ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi.



Şekil 4.18: 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-2 ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi.

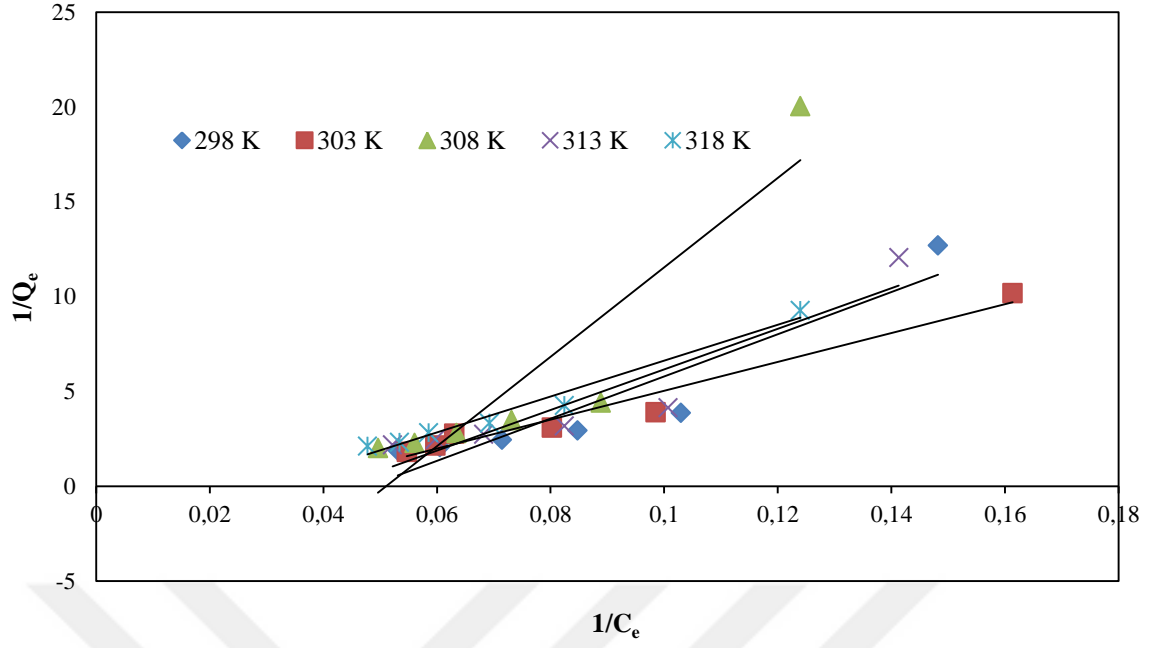


Şekil 4.19: 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-4 ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi.

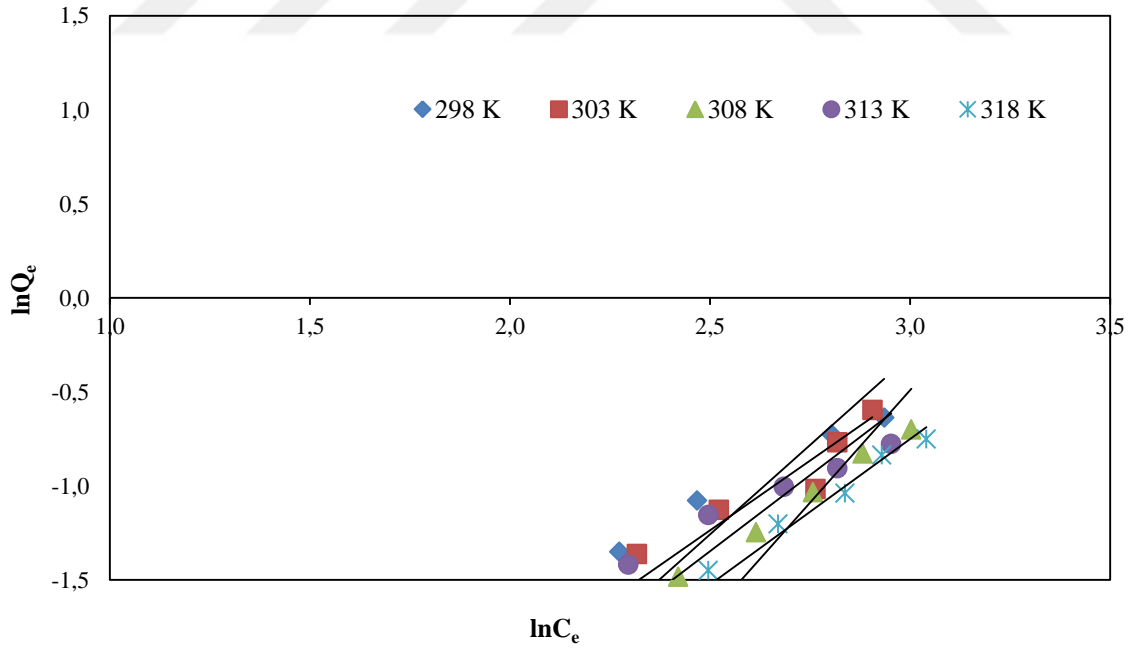


Şekil 4.20: 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-4 ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi.

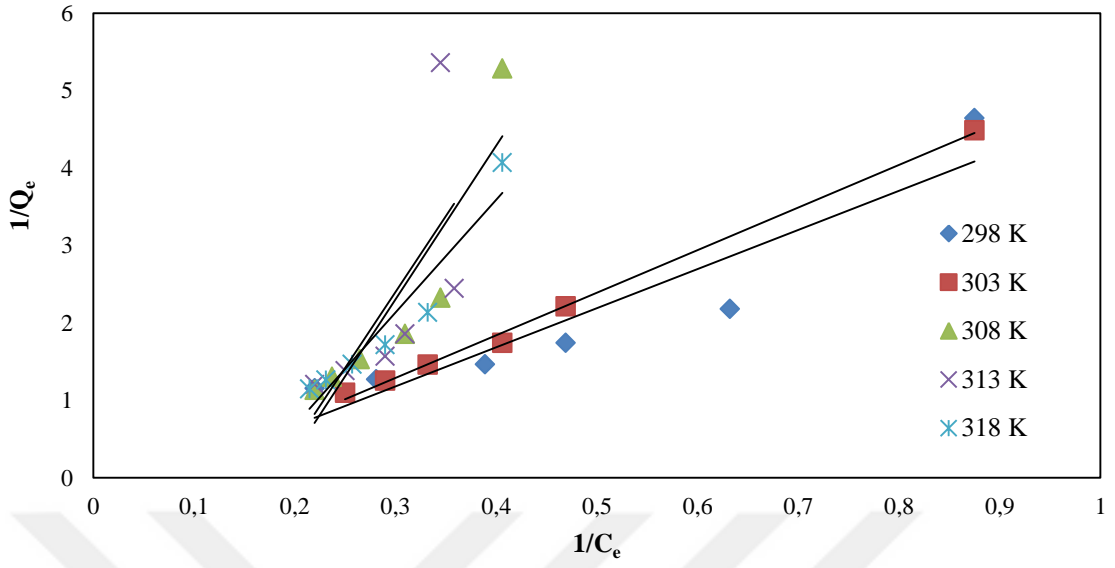




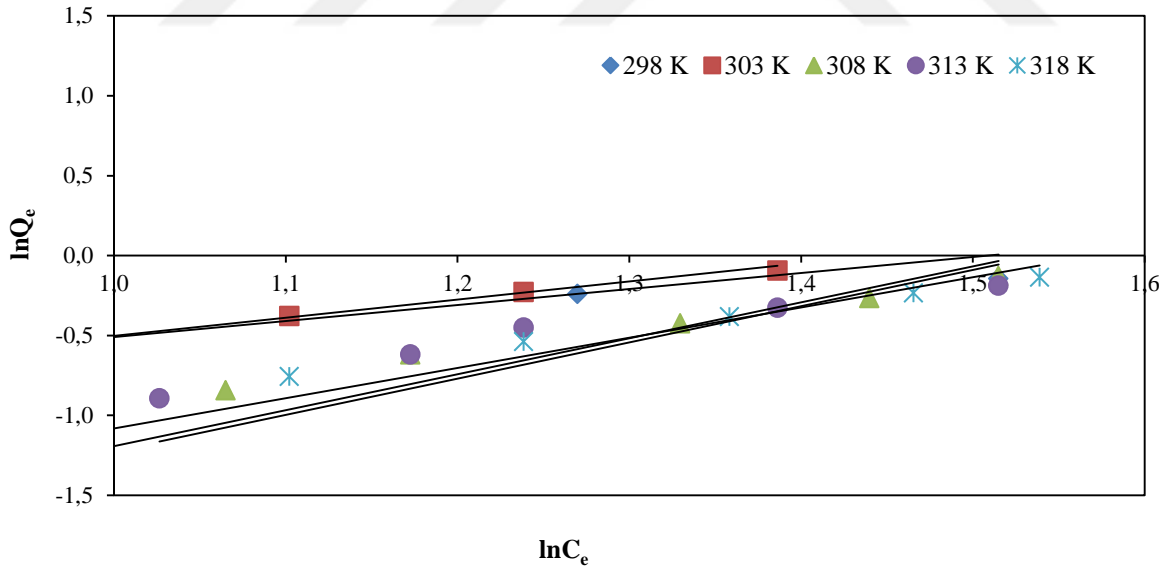
Şekil 4.21: 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-7 ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi.



Şekil 4.22: 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-7 ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi.



Şekil 4.23: 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-16 ile adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi.



Şekil 4.24: 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden XAD-16 ile adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi.

2. bölümde bahsedildiği gibi Langmuir İzotermi grafiğinin kesim noktası  $Q_m$ , eğimi ise  $K_L$  değerini vermektedir. Freundlich İzotermi grafiğinin kesim noktasından ise  $1/n$ , eğiminden ise

$K_F$  değerine ulaşılabilmektedir. Aşağıdaki tabloda 4 reçinenin grafiklerinden elde edilen değerler belirtilmiştir.

**Tablo 4.14:** XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 Reçinelerinin Adsorpsiyon İzotermi.

	T (K)	$Q_m$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	1/n	$R^2$
XAD-2	298	0,67	3,24	0,01-0,03	0,99	1,55	-1,70	0,99
	303	0,86	8,11	0,7-0,8	0,99	1,77	-2,09	0,98
	308	1,08	11,61	0,7-0,9	0,98	1,90	-2,20	0,95
	313	0,69	5,02	0,7-0,9	0,99	1,63	-1,91	0,98
	318	0,76	7,81	0,7-0,9	0,99	1,67	-2,05	0,99
XAD-4	298	25	0,5	0,05-0,17	0,56	16,61	0,1	0,42
	303	-0,12	-4,96	<0	0,74	0,003	3,86	0,86
	308	-0,16	-4,16	<0	0,75	0,02	2,95	0,71
	313	-0,12	-5,13	<0	0,86	0,002	3,84	0,93
	318	-0,12	-6,04	<0	0,86	0,0007	4,27	0,94
XAD-7	298	-0,19	-21,16	<0	0,87	0,002	1,90	0,93
	303	-0,39	-29,72	<0	0,96	0,007	1,48	0,97
	308	-0,08	-18,87	<0	0,84	0,0005	2,39	0,90
	313	-0,22	-23,56	<0	0,87	0,005	1,62	0,89
	318	-0,35	-33,11	<0	0,97	0,005	1,55	0,99
XAD-16	298	-3,03	-15,30	<0	0,88	0,22	1,00	0,90
	303	-2,78	-15,29	<0	0,99	0,19	1,14	0,99
	308	-0,27	-5,36	<0	0,82	0,03	2,25	0,90
	313	-0,29	-5,68	<0	0,46	0,03	2,27	0,62
	318	-0,45	-6,55	<0	0,91	0,05	1,89	0,95

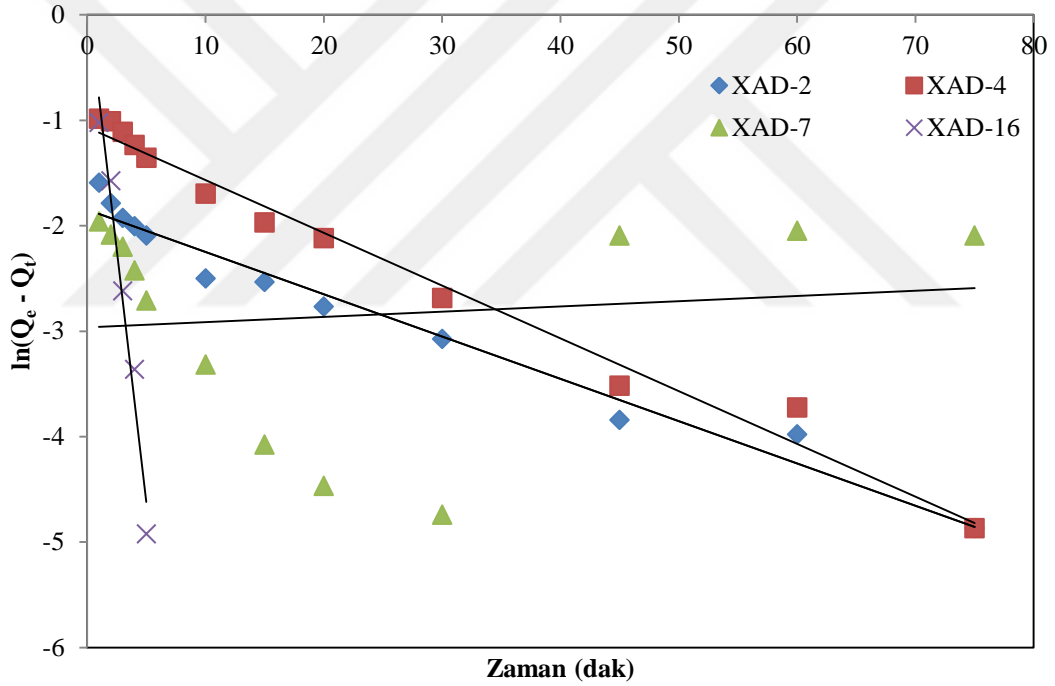
Tablo 4.14'ten görülebileceği üzere her bir reçineye ait Langmuir izotermi grafiklerinden  $K_L$  değerlerine ulaşılmıştır.  $K_L$  değerlerinden yola çıkılarak  $R_L$  değerleri hesaplanabilmektedir.  $R_L$  değerinin 0 ile 1 arasında olması prosesin uygunluğunu belirtmektedir. Hesaplanan  $R_L$  değerleri, her 4 reçine için de bu aralıkta bulunması sebebiyle, sadece XAD-2 reçinesinin söz konusu izotermi uygun olduğu; XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ile elde edilen denge verilerinin Langmuir İzoterm modeli ile uyumlu olmadığı gözlemlenmiştir.

Freundlich İzotermi değerlendirildiğinde, XAD-2 ile elde edilen verilerin bu izoterm ile uyumlu olmadığı 1/n değerlerine bakıldığında görülmektedir (Tablo 4.14).  $R^2$  değerleri her ne kadar 1'e yakın olsa da adsorpsiyon derecelerinin negatif değerli olması bu reçine için Freundlich İzotermi uygun değildir diyebiliriz. Diğer adsorbanların denge verilerinin söz

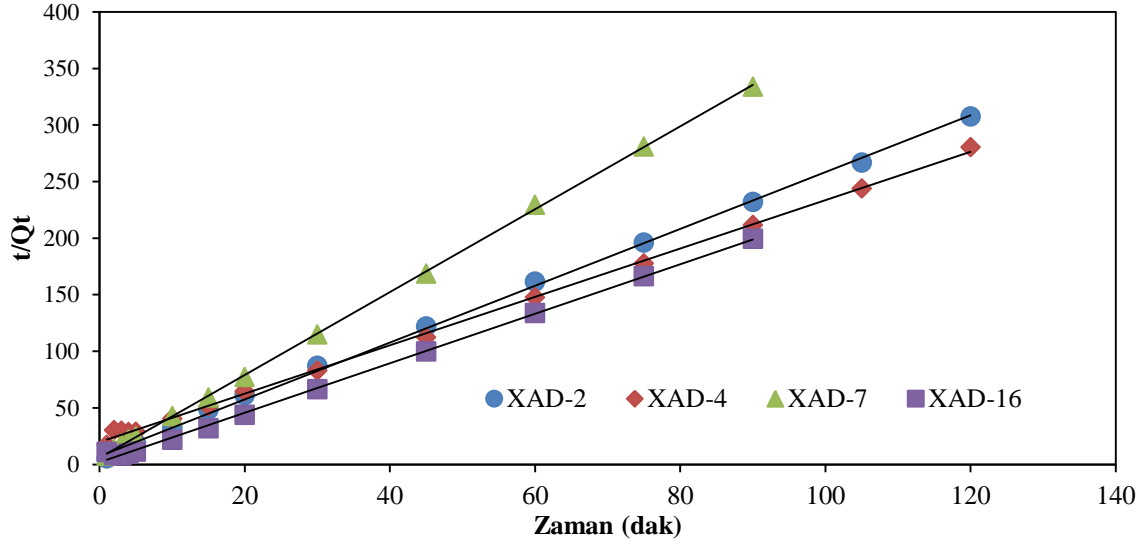
konusu izoterm ile uyumu incelendiğinde, genel olarak hepsinin  $R^2$  değerlerinin 1'e yakın olduğu gözlenmiştir.

#### 4.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon prosesine ait mekanizma basamağı ve adsorpsiyon hızı bilgilerine ulaşabilmek için prosesin kinetiğinin incelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon işlemlerinden elde edilen verilere Psödo birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modelleri ve Elavici modeli uygulanmıştır.



Şekil 4.25: Amberlit Reçineler ile Pestisit Çözeltileri Psödo Birinci Dereceden Kinetik Modellemesi.



Şekil 4.26: Amberlit Reçineleri ile Pestisit Çözeltileri Psödo İkinci Dereceden Kinetik Modellemesi.

Tablo 4.15: Reçinelerin kinetik modellemelerinin karşılaştırılması.

Reçine	Psödo Birinci Dereceden			Psödo İkinci Dereceden			Elovich			
	$Q_e$	$K_{ads}$	$R^2$	$Q_e$	$K_{ads}$	$R^2$	$h_0$	a	$\alpha$	$R^2$
XAD-2	-1,85	-0,04	0,97	0,40	0,87	0,99	7,18	3714	0,04	0,99
XAD-4	-1,07	-0,05	0,98	0,47	0,23	0,99	19,81	15	0,09	0,98
XAD-7	-2,96	0,005	0,01	0,27	2,33	0,99	5,87	3568	0,03	0,91
XAD-16	0,18	-0,96	0,97	0,46	2,50	0,99	1,89	1261	0,06	0,55

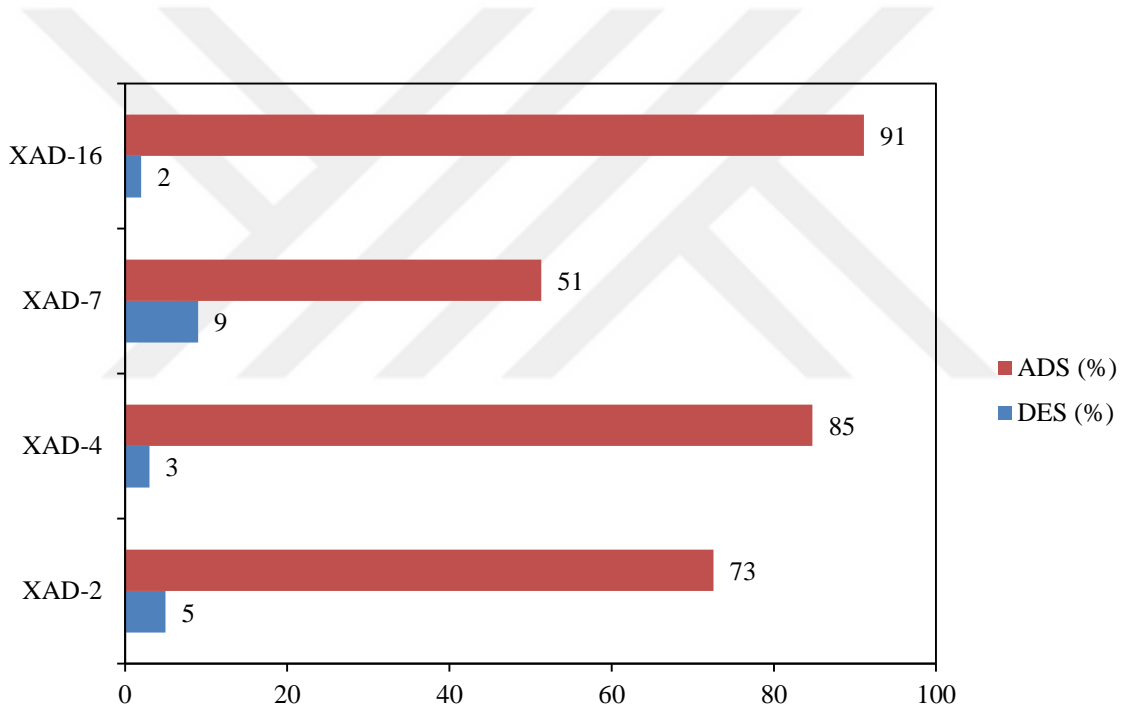
Tablo 4.15'te her bir reçinenin Psödo birinci dereceden kinetik modellemelerine ait grafiğinden ulaşılabilen korelasyon değerleri belirtilmiştir. Korelasyon değerleri incelendiğinde XAD-2, XAD-4 ve XAD-16 reçinelerinin 1'e yakın değerlere sahip olması, elde edilen deneysel verilerin Psödo birinci dereceden kinetik modeline uygun olduklarını göstermez. Zira,  $Q_e$  değerlerinin negatif olarak hesaplanması söz konusu dataların bu modele uyumlu olmadığını kanıtlamaktadır. Diğer taraftan, XAD-7 reçinesinin bu modellemeye uygun olmadığı,  $R^2$  değerine bakılarak da açıkça görülmektedir.

Tablo 4.15'te her bir reçinenin Psödo ikinci dereceden kinetik modellemelerine ait grafiğinden ulaşılabilen korelasyon değerleri belirtilmiştir. Korelasyon değerleri incelendiğinde her bir reçinenin 1'e yakın değerlere sahip olması sebebiyle Psödo ikinci dereceden kinetik modeline uygun oldukları görülmektedir.

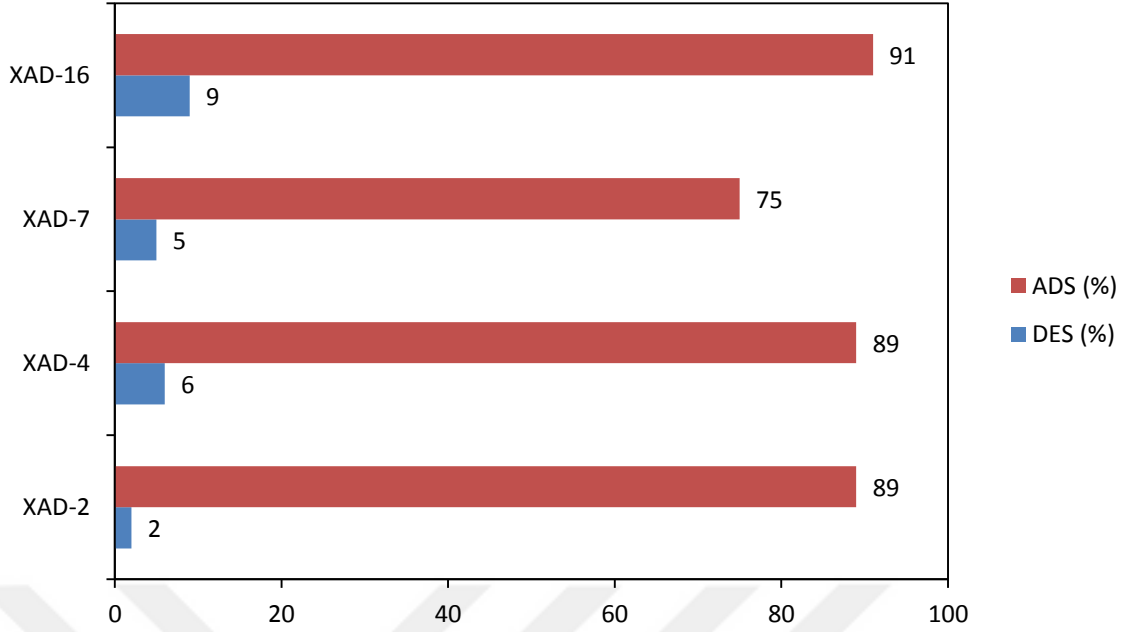
Tablo 4.15'te 4 reçinenin grafiğinden elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında XAD-2, XAD-4 ve XAD-7 reçinelerinin Elovich modeline uygunluğu açıkça görülürken XAD-16 reçinesi için orta derecede uygun olduğu görülmüştür. Modelin başlangıç sorpsiyon hızları (a) karşılaştırıldığında ise en büyük hız XAD-2 reçinesine ait olduğu görülebilir.

## 4.2. DESORPSİYON

Etanol ve metanol ile yıkanan adsorpsiyon çözeltilerinin desorpsiyon verimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.27 ve 4.28 ile verilmiştir.



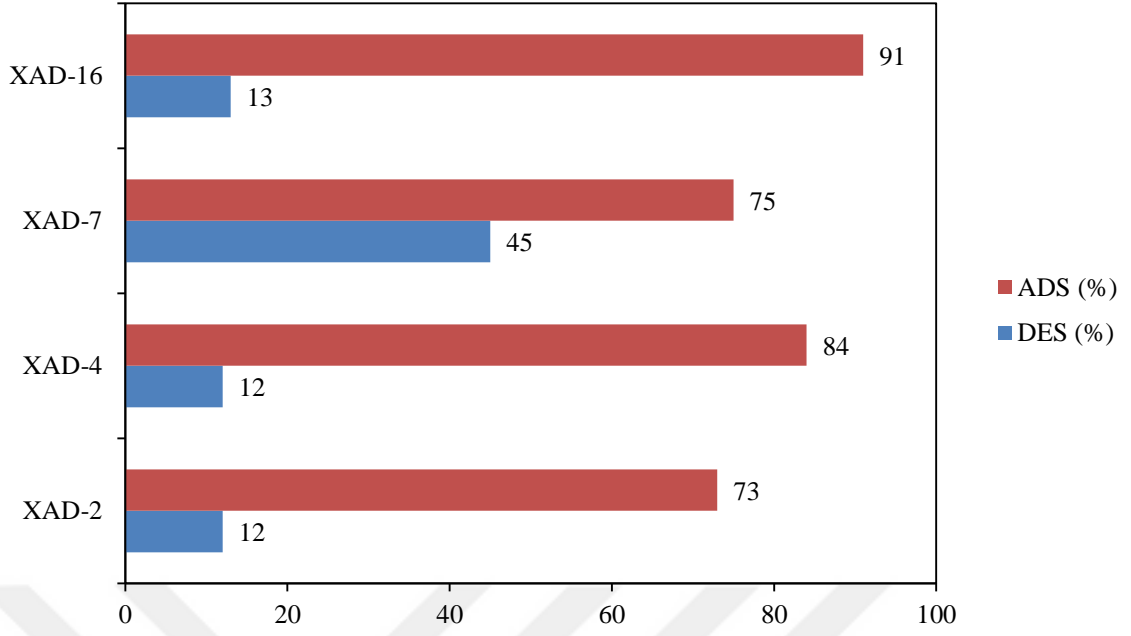
Şekil 4.27: Metanol ile yapılan desorpsiyon verimleri.



**Şekil 4.28:** Etanol ile yapılan desorpsiyon verimleri.

Şekil 4.27 ve 4.28'den de görüldüğü gibi etanol ve metanol söz konusu adsorpsiyon sisemi için iyi birer desorpsiyon çözeltileri değildirler.

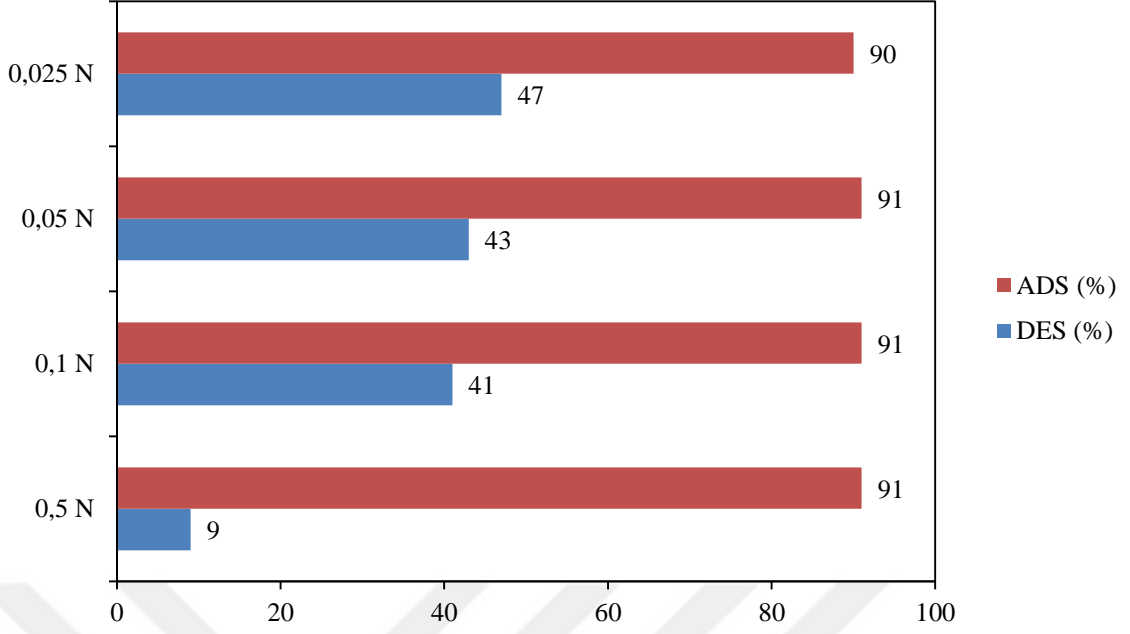
Literatürde bu konu hakkında yapılan çalışmalar tarandıktan sonra, NaOH'in farklı konsantrasyonlardaki solüsyonları hazırlanıp çeşitli desorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Farklı reçinelerin 0,1 N NaOH çözeltisi ile yapılan desorpsiyon denemelerine ait sonuçları adsorpsiyon ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.29 ile verilmiştir.



Şekil 4.29: 0,1 N NaOH ile desorpsiyon denemeleri.

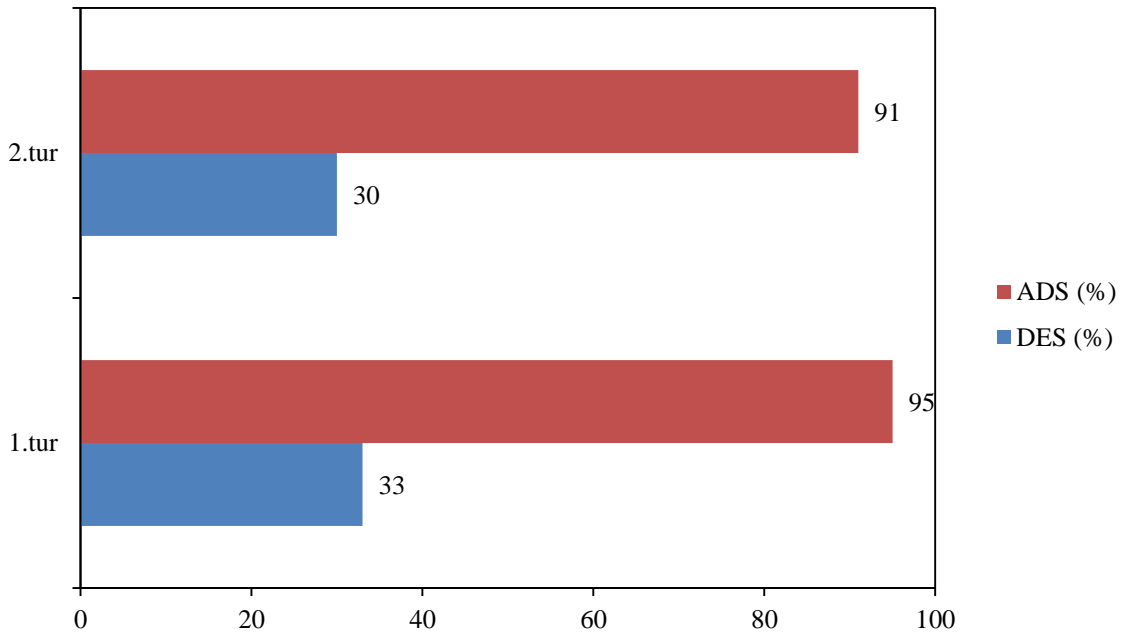
Şekil 4.29'dan da görüldüğü üzere en iyi desorpsiyon verimine XAD-7 ile ulaşılmıştır. Dolayısıyla, XAD-7 için farklı normaliteye sahip NaOH çözeltileri ile desorpsiyon işlemine devam edilmiştir (Şekil 4.30).





**Şekil 4.30:** Farklı normaliteye sahip NaOH çözeltilerinin desorpsiyon verimleri.

Şekil 4.30'dan da görüldüğü gibi en yüksek performansı 0,025 N NaOH göstermiştir. En iyi adsorbent ve desorpsiyon solüsyonuna karar verildikten sonra adsorbentin tekrar kullanılabilirliği de test edilmiştir.



**Şekil 4.31:** 0,025 N ile yapılan desorpsiyon döngüleri ve verimleri.

NaOH ile yapılan desorpsiyonun 2.turunda desorpsiyon verimliliğinin düşmeye başladığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, XAD-7'nin tekrardan kullanıma uygun olduğu ve ikinci kullanımdan sonra tekrar kullanılmaması gerektiği gözlenmiştir.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

En fazla tüketilen pestisitlerden biri olan 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden gideriminde çeşitli reçineler (Amberlit XAD-2, Amberlit XAD-4, Amberlit XAD-7 ve Amberlit XAD-16) ile kesikli adsorpsiyon işlemi uygulanmış, sistemin denge ve kinetiği belirlenmiş ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Buna ilave olarak adsorbent adsorbatı geri salması yani desorpsiyon yeteneği de incelenmiştir. Bunun için de her bir reçine için desorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Ayrıca, en iyi adsorbent belirlenirken adsorbanın geri kazanılıp yeniden kullanımı da önemlidir. Adsorbanlar üzerinde tutulan hedef komponentler desorbe edildikten sonra yıkama kurutma işlemi uygulanıp tekrar adsorpsiyonda kullanılmıştır.

Tez kapsamında elde edilen tüm bulgular değerlendirildiğinde aşağıda sıralanan sonuçlara varılmıştır:

- Dengeye ulaşma süresi

Yapılan çalışmalar sonucunda her dört reçinenin de dengeye ulaşma süreleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre dengeye en hızlı ulaşan reçine XAD-16; en uzun sürede dengeye ulaşan reçine ise XAD-4 olmuştur. Çözeltiden pestisit adsorpsiyonu ise yine en yüksek oranda XAD-16 ile sağlanmıştır. Hem verim hem süre bakımından XAD-16 reçinesinin pestisit giderimi için en uygun reçine olduğu gözlenmiştir.

- Çözelti pH'ı

Her 4 reçinenin de optimum etkinlik gösterdiği pH değerine ulaşmak için 5 farklı (3, 5, 7, 9 ve 11) pH'ta hazırlanan çözeltiler adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde 4 reçinenin de asidik ortamda, pH 3'te en iyi etkinlik gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu durum 2,4-D'nin asitlik değerinden ileri gelmektedir. pH azaldıkça reçine yüzeyi ile pestisit yüzeyi arasında etkileşim artmaktadır. Ayrıca çözelti pH'ı 3 iken reçineler karşılaştırıldığında XAD-7 hariç diğer 3 reçinenin de birbirine yakın adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

- Reçine miktarı

Yapılan çalışmada adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında her 4 reçinenin de miktarının artmasıyla pestisit gideriminin doğru orantılı olarak

arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek miktardaki reçinelerin adsorpsiyonları karşılaştırıldığında ise en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip reçinenin XAD-16 olduğu tespit edilmiştir.

- Sıcaklık

Bu çalışmada adsorpsiyon kapasiteleri 5 farklı sıcaklıkta incelenmiştir; 298, 303, 308, 313 ve 318 K. Sonuçlar karşılaştırıldığında değişen sıcaklıklara rağmen adsorpsiyon yüzdelerinde çok fazla değişim görülmemiştir. Bu nedenle enerji kaybını önlemek adına oda sıcaklığının çalışmalar için uygun olduğu kabul edilmiştir.

- Adsorpsiyon izotermi

Bu çalışmada 4 reçinenin de Langmuir ve Freundlich izotermine uygunlukları incelenmiştir. Langmuir izotermine ait sonuçları değerlendirecek olursak; XAD-2 reçinesinin korelasyon katsayıları oldukça 1'e yakın ve  $R_L$  değerinin 0 ile 1'in arasında olduğu tespit edilmiştir. XAD-4 reçinesinin korelasyon katsayıları 298K hariç 0,74 ile 0,86 arasında  $R_L$  değerinin ise 0'dan küçük olduğu tespit edilmiştir. XAD-7 reçinesine ait değerlere bakacak olursak korelasyon katsayısının 0,84 ile 0,97 arasında farklılık gösterdiği;  $R_L$  değerinin ise 0'dan küçük olduğu hesaplanmıştır. Son olarak XAD-16 reçinesini değerlendirirsek; korelasyon katsayısının 313K hariç 0,88 ile 0,99 arasında değiştiği,  $R_L$  değerinin ise 0'dan küçük olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu veriler ışığında sonuçların deneysel olarak uygun oldukları görülmektedir. Ayrıca XAD-2 reçinesinin Langmuir izotermine uygun olduğu görülebilmektedir. Langmuir izotermine göre adsorpsiyon homojen ve tek tabakalı olarak meydana gelmektedir. Diğer 3 reçinenin ise deneysel olarak uygun olmasına rağmen Langmuir izotermine uygun olmadığı görülmektedir.

4 reçinenin Freundlich izotermine uyumluluğuna bakılacak olursa; her 4 reçinenin korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması deneysel verilere uygunluğunu belirtmektedir. İzoterm uyumluluğunun belirteci olan  $1/n$  değerleri ise XAD-2 için negatif bulunmuştur ve XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 için ise  $1/n$  değerlerinin 1'den büyük olması bu reçinelerin Freundlich izotermine uygun olmadıklarını göstermektedir.

- Adsorpsiyon kinetiği

Yapılan çalışmada üç farklı kinetik modelleme incelenmiştir; Pseudo birinci, Pseudo ikinci dereceden ve Elovich modeli. Pseudo birinci dereceden kinetik modelleme için elde edilen verilere bakıldığında korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması prosesin deneysel olarak uygun olduğunu göstermesine rağmen  $Q_e$  değerlerinin 0'dan küçük olması bu kinetik

modellemenin adsorpsiyon için uygun olmadığını göstermektedir. Ayrıca XAD-7 reçinesinin korelasyon katsayısına bakıldığında bu modellemeye uygun olmadığı da görülmektedir.

Psödo ikinci dereceden kinetik modellemesinin sonuçlarına bakılırsa her 4 reçinenin de korelasyon katsayılarının 1'e oldukça yakın olması adsorpsiyon sonuçlarının uygunluğunu belirtmektedir.  $Q_e$  değerlerinin ise 0'dan büyük olması kinetik modellemenin adsorpsiyon ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu modellemenin temel prensibine göre, adsorpsiyon sırasında yüzeyler arasında iyon değişimi veya paylaşımı meydana geldiğini yani adsorpsiyonun kemisorpsiyon kontrollü ilerlediğini benimsemektedir. Yüzey ve adsorban arasındaki iyonik etkileşim temel alınmaktadır ve hızı kemisorpsiyon basamağı belirlemektedir.

Elovich modellemesine ait sonuçlar göz önüne alındığında ise korelasyon katsayılarının XAD-16 hariç 1'e oldukça yakın olması uygunluğu belirtmektedir. Bu modele göre adsorpsiyon katı heterojen yüzeylerde gerçekleşmektedir. Hız değerleri ve korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde XAD-2, XAD-4 ve XAD-7 reçinesinin bu modellemeye uyum gösterdiği görülebilmektedir.

- Desorpsiyon

Reçinelerin adsorpsiyon verimliliklerinin yanısıra desorpsiyon kabiliyetleri de önemli bir noktadır. Bu çalışmada etanol, metanol ve farklı normalitelerdeki çözücüler ile yıkanan reçinelerin desorpsiyon verimlilikleri incelenmiştir. Metanol ve etanol ile yıkanan reçinelerin yeterli verimi göstermediği görülmüştür. 0,5 N ile yıkanan reçinenin iyi bir desorpsiyon verimi gözlemlenmesinin üzerine daha düşük konsantrasyonlardaki çözeltileri ile de verimlilikleri incelenmiştir. Desorpsiyon verimi en yüksek gözlenen XAD-7 reçinesi olduğu için denemelere bu reçine ile devam edilmiştir. Fakat 2.turdan sonra desorpsiyon kapasitesinin ilk tura nazaran daha düşük olması ile denemeler sonlandırılmıştır. Sonuç olarak XAD-7 dahil her bir reçinenin desorpsiyon verimlilikleri incelendiğinde yüksek verim elde edilememesi sebebiyle reçinelerin desorpsiyon için uygun olmadıkları gözlemlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1]. Altıkat, A., Turan, T., Ekmekyapar Torun, F., Bimgül, Z., 2009, Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri, *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 40 (2), 91.
- [2]. Popp, J., 2011, Cost-benefit analysis of crop protection measures, *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 1661-5751, 105-112.
- [3]. USDA, 2010, *Commodity Costs and Returns*, <https://www.ers.usda.gov/data-products/commodity-costs-and-returns.aspx>, [Ziyaret tarihi: 27 Aralık 2017].
- [4]. Gianessi, LP., Reigner, N., 2006, The Value of Herbicides in U.S. Crop Production, *Weed Technology*, 21 (2), 559-566.
- [5]. Gianessi, LP., Reigner, N., 2005, *Fungicide Value Estimation*, Croplife Foundation, Washington, DC.
- [6]. Gianessi, LP., 2009, The Potential for Organic Agriculture to Feed the World is Being Oversold, *Outlooks On Pest Management*, Volume 20, 4-5.
- [7]. Alcamo, J., Henrichs, T., Rösch, T., 2000, *World Water in 2025 – Global modelling and scenerio analysis for the World Commission on Water for the 21<sup>st</sup> Century Report A0002*, Center for Environmental Systems Research, University of Kassel, Kurt Wolters Strasse 3, 3410, Kassel, Germany.
- [8]. Hisar, O., Kale, S., Özen, Ö., 2015, *Sustainability of Effective Use of Water Sources in Turkey*, In: Leal Filho W., Sümer V. (eds) *Sustainable Water Use and Management. Green Energy and Technology*. Springer, Cham, 978-3-319-12394-3, 205-227.
- [9]. Çiçek, N., 2010, Su çerçeve direktifi ve büyük menderes nehir havzasi yönetim plani örneğinde AB ve Türkiye yaklaşımı, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10]. Akbulak, Y., 2011, The facts of the world and Turkey related to the available water resources. Retrieved 25 Oct 2013, from Dünya Newspaper, <https://www.dunya.com/gundem/kullanilabilir-su-kaynaklarina-iliskin-dunya-ve-turkiye-gercekleri-haberi-141922>, [Ziyaret tarihi: 12 Aralık 2017].
- [11]. Ericsen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G., Reisser, J., 2014, *Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea*, [http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0111913&utm\\_source=web&utm\\_medium=pdf&utm\\_campaign=ppu15](http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0111913&utm_source=web&utm_medium=pdf&utm_campaign=ppu15), [Ziyaret tarihi: 19 Aralık 2017].
- [12]. Bat L., O. G., Baki, 2014, Seasonal Variations of Sediment and Water Quality Correlated to Land-Based Pollution Sources in the Middle of the Black Sea Coast, Turkey, *International Journal of Marine Science*, Vol.4, No.12: 108-118.

- [13]. Ağca, N., Karanlık, S., Ödemiş, B., 2014, Assessment of ammonium, nitrate, phosphate, and heavy metal pollution in groundwater from Amik Plain, southern Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, Volume 186, Issue 9, 5921-5934.
- [14]. Delen Nafiz, M., Durmuşoğlu, E., 2005, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongre, *Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları*, 3-7 Ocak 2005, Ankara, Researchgate, 629-648.
- [15]. Anonim, 2014, *Pesticide Industry: Market Research Reports, Statistics and Analysis*, [http:// www.reportlinker.com/ci02012/Pesticide.html](http://www.reportlinker.com/ci02012/Pesticide.html), [Ziyaret tarihi: 15 Kasım 2017].
- [16]. Plumer, B., 2013, *We’ve covered the world in pesticides. Is that a problem?*, [https://www.washingtonpost.com/news/wonk/wp/2013/08/18/the-world-uses-billions-of-pounds-of-pesticides-each-year-is-that-a-problem/?utm\\_term=.baa544efbeb7](https://www.washingtonpost.com/news/wonk/wp/2013/08/18/the-world-uses-billions-of-pounds-of-pesticides-each-year-is-that-a-problem/?utm_term=.baa544efbeb7), [Ziyaret tarihi: 15 Kasım 2017].
- [17]. FAO, 2013, Fao Statistical Yearbook 2013 World Food and Agriculture, <http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e.PDF>, [Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2017].
- [18]. Burçak, AA., 2014, *İlaç, Alet Ve Toksikoloji Araştırmaları Çalışma Grubu*, [https://www.tarim.gov.tr/TAGEM/Belgeler/SUNULAR/%C4%B0la%C3%A7,%20Alet%20ve%20Toksikoloji%20Ara%C5%9Ft%C4%B1rma%20C3%87al%C4%B1%C5%9Fmular%C4%B1\\_Dr.%20Alev%20Bur%C3%A7ak.pdf](https://www.tarim.gov.tr/TAGEM/Belgeler/SUNULAR/%C4%B0la%C3%A7,%20Alet%20ve%20Toksikoloji%20Ara%C5%9Ft%C4%B1rma%20C3%87al%C4%B1%C5%9Fmular%C4%B1_Dr.%20Alev%20Bur%C3%A7ak.pdf), [Ziyaret tarihi: 22 Kasım 2017].
- [19]. Anonim, 2014, *Pesticides have the highest investment potential,says BNDES*, <http://news.agropages.com/News/NewsDetail---12105.htm>, [Ziyaret tarihi: 25 Kasım 2017].
- [20]. Bonny, S., 2014, *Taking stock of the genetically modified seed sector worldwide: market, stakeholders, and prices*, <https://link.springer.com/article/10.1007/s12571-014-0357-1>, [Ziyaret tarihi: 26 Kasım 2017].
- [21]. McDougall, P., 2012, *R&D Trends in Crop Protection*, <http://www.ecpa.eu/files/attachments/R&D%20Trends.pdf>, [Ziyaret tarihi: 28 Aralık 2014].
- [22]. Simarmata, M., Kaufmann, JE., Penner, D., 2003, Potential Basis of Glyphosate Resistance in California Rigid Ryegrass (*Lolium rigidum*), *Weed Science*, 51(5), 678–682.
- [23]. Tomlin, C., 1994, *The Pesticide Manual, 10th ed*, Crop Protection Publication. British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry, Farnham, Surrey, UK.
- [24]. Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A.W., Swiatkowski, A., Tarasiuk B., 2010, Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon, *Journal of Thermal Anaylsis and Calorimetry*, Volume 101, Issue 2, 785-794.
- [25]. Legrouri, A., Lakraimi, M., Barroug, A., De Roy, A., Besse, J.P., 2005, Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides, *Water Research*, Volume 39, Issue 15, 3441-3448.

- [26]. Sigma-Aldrich, 2018, *Product Specification*, [https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/D7/D70724/D70724-BULK\\_\\_\\_\\_\\_ALDRICH\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/D7/D70724/D70724-BULK_____ALDRICH_.pdf), [Ziyaret tarihi: 10 Şubat 2018].
- [27]. Sigma Aldrich, 2018, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d70724?lang=en&region=TR>, [Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2017].
- [28]. Aksu, Z., Kabasakal, E., 2004, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Separation and Purification Technology*, Volume 35, Issue 3, 223-240.
- [29]. Alam, J.B., Dikshit, A.K., Bandyopadhyay, M., 2005, Evaluation of thermodynamic properties of sorption of 2,4-D and atrazine by tire rubber granules, *Separation and Purification Technology*, Volume 41, Issue 1, 85-90.
- [30]. Xi, Y., Mallavarapu, Y., Naidu, R., 2010, Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite, *Applied Clay Science*, Volume 49, Issue 3, 255-261.
- [31]. Kılıçer, M.C., 2011, Geleneksel Yollarla Üretilen Reçel Örneklerindeki Hidroksimetilfurfural'ın Miktar Tayini, Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi.
- [32]. Sigma Aldrich, 2018, *Product Information*, [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product\\_Information\\_Sheet/xad16pis.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/xad16pis.pdf), [Ziyaret tarihi: 17 Şubat 2018]
- [33]. Elçi, L., Soylak, M., Dogan M., 1991, Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Volume 342, Issue 1-2, 175-178.
- [34]. Sigma Aldrich, 2018, *Product Information Sheet*, [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Product\\_Information\\_Sheet/4802.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Product_Information_Sheet/4802.pdf), [Ziyaret tarihi: 18 Şubat 2018].
- [35]. Sigma Aldrich, 2018, *Product Information Sheet*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/xad4?lang=en&region=TR>, [Ziyaret tarihi: 17.02.2018].
- [36]. Bilgili, M.S., 2006, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, Issue 1, 157-164.
- [37]. Lee, D.W., Eum, C.H., Lee, I.H., Jeon, S.J., 1988, Adsorption behavior of 8-hydroxyquinoline and its derivatives on Amberlite XAD resins, and adsorption of metal metal ions by using chelating agent-impregnated resins, *Analytical Sciences*, 4, 505-510.
- [38]. Sigma Aldrich, 2018, *Product Information Sheet*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/xad7?lang=en&region=TR>, [Ziyaret tarihi: 18 Şubat 2018].



- [39]. Çiftçi, H., Yalcin, H., Eren, E., Olcucu, A., Sekerci, M., 2010, Enrichment and determination of Ni<sup>2+</sup> ions in water samples with a diamino-4-(4-nitro-phenylazo)-1H-pyrazole (PDANP) by using FAAS, *Desalination*, 256 (1-3), 48-53.
- [40]. Fink, J., Horscroft, N., Malik, H., Shields, A., 2012, *Treatment of Drinking Water Using Polymeric Sorbents*, <https://www.sites.google.com/a/temple.edu/acwt/home/about-our-project>, [Ziyaret tarihi: 23 Şubat 2018].
- [41]. Sigma Aldrich, 2018, *Amberlite XAD-16*, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/xad16?lang=en&region=TR>, [Ziyaret tarihi: 18 Şubat 2018].
- [42]. Sigma Aldrich, 2018, *Product Information*, [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product\\_Information\\_Sheet/1/xad4pis.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/xad4pis.pdf), [Ziyaret tarihi: 19 Şubat 2018].
- [43]. Sigma Aldrich, 2018, *Safety Data Sheet*, <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=TR&brand=SIGMA&productNumber=XAD16&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/xad16?lang=en&region=TR>, [Ziyaret tarihi: 19 Şubat 2018].
- [44]. Sigma Aldrich, 2018, *Safety Data Sheet*, <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=TR&language=tr&productNumber=XAD7&brand=SIGMA&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigma%2Fxad7%3Flang%3Den>, [Ziyaret tarihi: 19 Şubat 2018].
- [45]. Sigma Aldrich, 2018, *Safety Data Sheet*, <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=TR&language=tr&productNumber=10357&brand=SUPELCO&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dxad%2B2%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DTR%26focus%3Dproduct>, [Ziyaret tarihi: 19 Şubat 2018].
- [46]. Sigma Aldrich, 2018, *Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent*, [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Product\\_Information\\_Sheet/4802.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Product_Information_Sheet/4802.pdf), [Ziyaret tarihi: 19 Şubat 2018].
- [47]. Choy, K.K.H., Mckay, G., Porter, J.F., 1999, Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 27, Issue 1-2, 57-71.

- [48]. Reife ,A., Freeman, H.S., 1996, *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, John Wiley & Sons, United States of America, 0-471-58927-6.
- [49]. Poullos, I., Aetopoulou, I., 2010, Photocatalytic Degradation of the Textile Dye Reactive Orange 16 in the Presence of TiO<sub>2</sub> Suspensions, *Environmental Technology*, Volume 20, Issue 5, 479-487.
- [50]. Çeşmeli, Ç., 2011, *Sentetik Kaynaklı Aktif Karbon İle Pestisit Giderimi*, Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [51]. Anonim, 2018, *Kimyasal Bağlar ve Hibritleşme*, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFFAAAF6AA849816B2EF503C745FE48C7FDA>, [Ziyaret tarihi: 23 Ocak 2018].
- [52]. Ilındır, D., Cesur, E., Sağlam, Ö., 2010, *Ham Ve Kalsine Kil Kullanılarak Atık Sulardaki Organik Madde Ve İyonların Giderimi*, [http://maycalistaylari.comu.edu.tr/calistaykimya/sunumlar/projeraporlari/grup\\_kil\\_proje\\_raporu.pdf](http://maycalistaylari.comu.edu.tr/calistaykimya/sunumlar/projeraporlari/grup_kil_proje_raporu.pdf), [Ziyaret tarihi: 11 Şubat 2018].
- [53]. Pignon, H., Brasquet, C., Le Cloirec, P., 2000, Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewaters, *Water Science & Technology*, Volume 42, Issue 5-6, 355-362.
- [54]. Culp, G.L., Culp R.L., 1974, *New concepts in water purification*, Van Nostrand Reinhold Environmental Engineering, United States of America, ISBN 10: 0442217811 ISBN 13: 9780442217815.
- [55].Gupta, V.K., Imran, A., Suhas, Saini, V.K., 2006, Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 299, Issue 2, 556-563.
- [56]. Hermosin, M.C., Cornejo, J., 1992, Removing 2,4-D from water by organo-clays, *Chemosphere*, Volume 24, Issue 10, 1493-1503.
- [57]. Jung B.K., Hasan, Z., Jhung, S.H., 2013, Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal–organic framework, *Chemical Engineering Journal*, Volume 234, 99-105.

- [58]. Shankar, M.V., Anandan, S., Venkatachalam, N., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2006, Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere*, Volume 63, Issue 6, 1014-1021.
- [59]. Orbak, İ., 2009, *Aktif Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi*, Doktora, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [60]. Freundlich, H.M., 1906, Over the Adsorption in Solution, *The Journal of Physical Chemistry*, Volume 57, 385-471.
- [61]. Yener, J., Aksu, Z., 1997, Atık sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, Volume 23, 93-104.
- [62]. Anonim, 2016, Adsorpsiyon İzotermi, <https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6-adsorpsiyon-izotermi.pdf>, [Ziyaret tarihi: 28 Şubat 2018].
- [63]. Kumar, P. S. ve Kirthika, K., (2009). "Equilibrium And Kinetic Study Of Adsorption Of Nickel From Aqueous Solution Onto Bael Tree Leaf Powder", *Journal of Engineering Science and Technology*, 4(4): 351-363.
- [64]. Fu, Y., Zu, Y., Liu, W., Hou, C., Chen, L., Li, S., Shi, X., Tong, M. 2007. "Preparative separation of vitexin and isovitexin from pigeonpea extracts with macroporous resins", *Journal of Chromatography A*, 1139, 206-213.
- [65]. Chen, L., Zheng, Y., Wang, X., Feng, S., Di, D. 2011. "Simultaneous separation and purification of flavonoids and oleuropein from *Olea europaea* L. (olive) leaves using macroporous resin", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91 (15), 2826-2834.



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Gizem Tekin
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	07.09.1992
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05372956976
E-Posta Adresi	tekingizem1@gmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik A.B.D.
Mezuniyet Tarihi	19.06.2018