

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NAR KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON İLE MEYVE
SUYUNDAN PESTİSİT ADSORPSİYONU**

Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Aziz ŞENCAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2019**



© 2019 [Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN]

TEZ ONAYI

Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN tarafından hazırlanan "**Nar Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Meyve Suyundan Pestisit Adsorpsiyonu**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

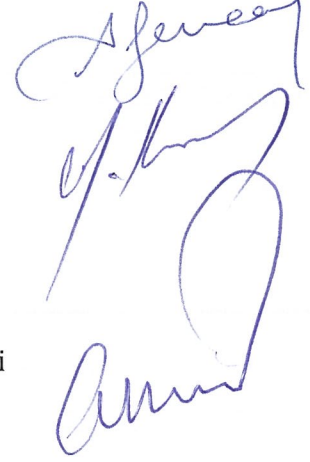
Dr. Öğr. Üyesi Aziz ŞENCAN
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KARABOYACI
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YAZICI
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
3. KURAMSAL TEMELLER	11
3.1. Aktif Karbon	11
3.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri	11
3.2.1. Yüzey alanı	11
3.2.2. Gözeneklilik (Porozite)	12
3.2.3 Aktif karbonda yüzey fonksiyonel gruplar	14
3.3. Aktif Karbon Üretimi	16
3.3.1. Aktivasyon	17
3.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	21
3.5. Aktif Karbonun Sınıflandırılması	22
3.6. Adsorpsiyon	22
3.6.1. Adsorpsiyon türleri	23
3.6.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	24
3.7. Pestisitler	28
3.7.1. Pestisit tarihçesi	30
3.7.2. Pestisitlerin sınıflandırılması	31
3.7.3. Pestisitlerin çevreye ve insana etkileri	33
3.7.4. Araştırma kapsamında incelenen pestisitler için kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri değerleri	37
4. MATERYAL VE YÖNTEM	39
4.1. Nar Kabuğu	39
4.2. Elma Suyu	39
4.3. Carbendazim	40
4.4. Thiacloprid	42
4.5. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	43
4.6. Nar Posasından Aktif Karbon Eldesi	43
4.6.1. Fiziksel aktivasyon	43
4.6.2. Kimyasal Aktivasyon	44
4.7. Carbendazim Ve Thiacloprid Pestisitli Elma Suyu Çözeltilerinin Hazırlanması	44
4.8. Elma Suyunda Pestisit Tayini İçin Yapılan Deneysel Analizler	45
4.9. Aktif Karbonun Yüzey Karakterizasyonu	45
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	47
5.1. Kimyasal Aktivasyon Öncesi Adsorpsiyon Çalışmaları	47
5.2. Kimyasal Aktivasyonla Elde Edilmiş Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyon Çalışmaları	51
5.3. FTIR Sonuçları	62
5.4. Bet Sonuçları	76

6. SONUÇ VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	88



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NAR KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON İLE MEYVE SUYUNDAN PESTİSİT ADSORPSİYONU

Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN

**Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi. Aziz ŞENCAN

Meyve suyu endüstrilerinde hammadde olarak kullanılan meyvelerin işlenmeleri sonrası açığa çıkan atık ve artıklar yüksek suya ve mikrobiyal yüke sahiptirler ve hızla bozulma eğilimi gösterirler. Bu atıkların kurutulması oldukça zor ve pahalı bir yöntemdir. Bu yönüyle meyve suyu endüstrisi atıkları aynı zamanda çevre kirliliği yaratan önemli bir problemdir. Meyve suyu endüstrisi atıklarının değerlendirilme alanlarına bakıldığında ise büyük bir çoğunluğunun hayvan yemi olarak kullanıldığı, çok daha az miktarının ise ilaç, gıda ve kozmetik sanayinde değerlendirildiği görülmektedir.

Ülkemizdeki meyve suyu endüstrileri ve atık potansiyelleri göz önüne alındığında, bu atıkların aktif karbon üretimi ile değerlendirilerek daha verimli olarak kullanılabilmesi düşünülmüştür. Aktif Karbon genellikle hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli ve karbonlu malzemelere verilen terminolojik bir isimdir. Aktif karbon aynı zamanda gaz ve çözelti fazından yüksek performansta adsorpsiyon yeteneğine sahip, yüksek yüzey alanına sahip ve gözenek yapılı bir adsorbandır. Başlıca kullanım amaçları olarak; tat, renk, koku ve çeşitli organik atık maddelerin temizlenmesi, suların temizlenmesi, günümüz kozmetiklerinde ve son zamanlarda ise hidrometalurji çalışmalarında, özellikle altın ve gümüş kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevresel zorunluluklar ve adsorplayıcı maddelere olan talep artışı fosil olmayan kaynaklardan aktifleştirilmiş karbon üretimi konusundaki araştırmalara olan ihtiyacı arttırmaktadır. Bu açıdan, tarımsal ve ormansal lignoselülozik atıklar oldukça ilgi çekicidir.

Bu tez çalışmasında aktif karbon üretmek için meyve suyu endüstrisinin üretim atığı olan lignoselülozik içerikli nar kabuğu posası kullanılmıştır. Nar kabuğundan yüksek yüzey alanına, adsorpsiyon özelliklerine ve uygun gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Üretimde fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılmış ve kimyasal aktivasyon prosesinde $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve KOH etkisi incelenerek uygun aktif karbon prosesi belirlenmiştir. Bu çalışmanın bir diğer aşamasında piroliz edilen aktif karbonun ve kimyasal muamele edilmiş aktif karbonun yine sulu çözelti olarak kullanılan elma suyuna ilave edilmiş carbendazim ve thiacloprid pestisitlerinin adsorpsiyonu

incelenmiştir. Meyve suyuna yapılan farklı derişimlerdeki bu pestisitlerin ilavesinden sonra farklı miktarlarda aktif karbon eklenmiştir. Farklı karıştırma süreleri boyunca muamelesi sağlandıktan sonra meyve suyu numunesi AOAC 2007 pestisit analiz yöntemi ile quetchers kit kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçları LCMS-MS yardımıyla elde edilmiş, ayrıca adsorpsiyon kapasitesi BET yüzey alanı ve FTIR kullanılarak yorumlanmaya çalışılmış, elde edilen veriler doğrultusunda çalışma sonuçlandırılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda; nar kabuğunun aktif karbon üretiminde kullanılabilir potansiyel bir hammadde kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda uygun koşullarda çalışıldığında üretim atığı olan nar kabuğundan elde edilen aktif karbonların elma suyundaki insan sağlığı için tehlikeli olan carbendazim ve thiacloprid pestisitlerinin gideriminde kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır. Ayrıca $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve KOH ile yapılan kimyasal aktivasyonla ticari aktif karbon özelliklerine haiz aktif karbonlar üretilebilmiştir. Ekonomik değeri son derece düşük olan lignoselülozik yapılı, çevre dostu bu tarımsal artıkların önerilen yöntemle aktif karbona dönüştürülmesinin avantajlı olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: nar kabuğu, adsorpsiyon, aktif karbon, pestisit.

2019, 88 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

ADSORPTION OF CERTAIN PESTICIDES IN FRUIT JUICE WITH ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM PULP OF POMEGRANATE PEEL

Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Aziz ŞENCAN

Wastes and residues, used as raw materials in fruit juice industries, released after the processing of fruits have high water and microbial load and tend to deteriorate rapidly and drying of these wastes is a very difficult and expensive method. From this aspect, fruit juice industry wastes are also an important problem that creates environmental pollution. When the fruit juice industry wastes are evaluated, it is seen that most of them are used as animal feed and much less amount is used in pharmaceutical, food and cosmetic industries.

Considering the fruit juice industries and waste potentials in our country, it has been considered that these wastes can be used more efficiently by using activated carbon production. Activated Carbon is usually a terminological name for highly porous and carbonaceous materials, which cannot be characterized by any structural formulas or chemical analysis. Activated carbon is a high surface area and porous adsorbent, which is also capable of high performance adsorption from the gas and solution phases. As the main purposes; It is widely used in taste, color, odor and various organic waste materials, water purification, today's cosmetics and recently in hydrometallurgy studies, especially gold and silver recovery. The increase in environmental requirements and the demand for adsorptive substances increases the need for research into the production of activated carbon from non-fossil sources. In this respect, agricultural and forestry lignocellulosic wastes are very interesting.

In this research, pomegranate husk pulp with lignocellulosic content, which is the production waste of fruit juice industry, is used to produce activated carbon. It is aimed to produce activated carbon from pomegranate peel with high surface area, adsorption properties and suitable pore size distribution. Physical and chemical activation method is used in production and $ZnCl_2$, $AlCl_3$ and KOH effects are investigated in the chemical activation process and the appropriate activated carbon process was determined. In another step of this study, the adsorption of pyrolyzed activated carbon and chemically treated activated carbon added carbendazim and thiacloprid pesticides to apple juice which is used as aqueous solution is researched. After the addition of these pesticides at different concentrations, different amounts of activated carbon are added to the fruit juice. After treatment for different mixing times, the fruit juice sample is

analyzed by AOAC 2007 pesticide analysis method using quetchers kit. The results of the analysis are obtained by LCMS-MS. Also, the adsorption capacity is interpreted by using BET surface area and FTIR.

As a result of the studies; pomegranate peel is a potential source of raw materials that can be used in the production of activated carbon. At the same time, it has been concluded that the active carbons obtained from pomegranate peel, which is the production waste, can be used in the removal of carbendazim and thiacloprid pesticides which are dangerous for human health in apple juice. In addition, by the activation of $ZnCl_2$, $AlCl_3$ and KOH , activated carbons having commercial active carbon properties could be produced. It has been found to be advantageous to convert these lignocellulosic, environmentally friendly agricultural residues which have extremely low economic value to activated carbon by the proposed method.

Keywords: pomegranate peel, adsorption, activated carbon, pesticide.

2019, 88 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, her aradığımda yardımcı olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Aziz ŞENCAN'a ve deney sonuçların yorumlanmasında yardımcı olarak bilgi ve birikimini benden esirgemeyen değerli Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KARABOYACI'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez savunmamda bulunan, yaptığım çalışmalarını okuyup değerlendiren Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YAZICI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Araştırmanın yürütülmesinde ve deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Asya Meyve Suyu Yönetimine ve orada çalışan, laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan, sevgili Süleyman ve Havva'ya yardımlarını esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkan ve ekipmanların sağlanmasında yardımcı olan Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne, Kimya Mühendisliği ve Çevre Mühendisliği bölüm başkanlıklarına teşekkür ederim.

Son olarak da eğitim hayatım boyunca benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen aileme, eşime ve savunma günü yanımda olarak beni yalnız bırakmayan kadim dostum Merve ÖNEM'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN
ISPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 4.1. Carbendazim molekül yapısı.....	40
Şekil 4.2. Thiachlopridin kimyasal Yapısı	42
Şekil 5.1. 100 ppb pestisit karışımının 5 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan carbendazim - eklenen AC miktar grafiği	48
Şekil 5.2. 100 ppb pestisit karışımının 5 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan thiacloprid - eklenen AC miktar grafiği.....	49
Şekil 5.3. 100 ppb pestisit karışımının 30 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan carbendazim - eklenen AC miktar grafiği	49
Şekil 5.4. 100 ppb pestisit karışımının 30dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan thiacloprid - eklenen AC miktar grafiği.....	49
Şekil 5.5. 100 ppb pestisit karışımının 60 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan carbendazim - eklenen AC miktar grafiği	50
Şekil 5.6. 100 ppb pestisit karışımının 60 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan thiacloprid - eklenen AC miktar grafiği.....	50
Şekil 5.7. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen ZnCl ₂ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı grafiği	53
Şekil 5.8. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen AlCl ₃ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı grafiği	54
Şekil 5.9. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı grafiği	54
Şekil 5.10. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen ZnCl ₂ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı grafiği.....	55
Şekil 5.11. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen AlCl ₃ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı grafiği.....	55
Şekil 5.12. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı grafiği.....	56
Şekil 5.13. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen ZnCl ₂ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı	57
Şekil 5.14. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen AlCl ₃ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı	57
Şekil 5.15. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı	57
Şekil 5.16. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen ZnCl ₂ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı	58

Şekil 5.17. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $AlCl_3$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı	59
Şekil 5.18. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı	59
Şekil 5.19. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $ZnCl_2$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı	60
Şekil 5.20. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $AlCl_3$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı	60
Şekil 5.21. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı	61
Şekil 5.22. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $ZnCl_2$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı	61
Şekil 5.23. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $AlCl_3$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı	62
Şekil 5.24. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı	62
Şekil 5.25. Ham numuneye ait IR spektrumları.....	66
Şekil 5.26. 400 °C de yakılarak aktif karbon haline getirilen ham numuneye ait IR spektrumları	67
Şekil 5.27. 700 °C de yakılarak aktif karbon haline getirilen ham numuneye ait IR spektrumları	68
Şekil 5.28. 700 °C de yakılan aktif karbonun pestisit emdirilmeden önce ve pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumları karşılaştırması.....	69
Şekil 5. 29. $ZnCl_2$ muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki IR spektrumu	70
Şekil 5.30. $ZnCl_2$ muameleli aktif karbonun pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumu.....	70
Şekil 5.31. $ZnCl_2$ muameleli aktif karbonun pestisit emdirildikten sonraki ve emdirilmeden önceki IR spektrumları karşılaştırması	71
Şekil 5.32. $AlCl_3$ muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki IR spektrumu.....	72
Şekil 5.33. $AlCl_3$ muameleli aktif karbonun pestisit emdirilten sonraki IR spektrumu.....	72
Şekil 5.34. $AlCl_3$ muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki ve pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumları karşılaştırması.....	73
Şekil 5.35. KOH muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki IR spektrumu.....	74
Şekil 5.36. KOH muameleli aktif karbonun pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumu	74
Şekil 5.37. KOH muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki ve pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumları karşılaştırması....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 5.1. Kimyasal aktivasyon öncesi adsorpsiyon analiz sonuçları	48
Çizelge 5.2. Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen analiz sonuçları.....	52
Çizelge 5.3. Bazı fonksiyonel gruplara ait gerilme ve eğilme titreşimleri tablosu.....	63
Çizelge 5.4. Numunlere ait BET sonuçları.....	76



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC	Activated Carbon
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BJH	Barett, Joyner ve Halenda
Brix	Suda çözünen katı madde miktarı
EPA	Environmental Protection Agency
GAC	Granül Aktif Karbon
FTIR	Fourier Transform Infrared
ICP	Inductively Coupled Plasma
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin
LCMSMS	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
MRL	Maksimum Kalıntı Seviyesi
Ppb	Parts Per Billion
Ppm	Parts Per Million
Rpm	Revolutions per minute
SEM	Scanning Electron Microscope
XRD	X-ray Diffraction
SBET	BET Yüzey Alanı

1. GİRİŞ

Günümüzde gıda güvenliği ifadesinin sıklıkla karşımıza çıkması sonucunda, bilinçli tüketici kavramı önem kazanmış; insanlarda tükettikleri her türlü gıdanın içeriğini bilme merakı doğmuş, bu merakla da her şeyi sorgular hale gelmiştir.

Artan nüfus ile de üreticiler doğal yollardan daha az ürün elde etmekten çok, çeşitli kimyasal maddeler (katkı maddeleri, pestisitler) kullanarak daha fazla ürün elde ederek daha çok kazanmak gayesine düşmüştür. Gıdaların üretimi sırasında onların raf ömrünü uzatmak, mikroorganizmaların zararlarından korumak, oksitlenmesini engellemek vb. sebepler için katkı maddeleri kullanılırken, tarımsal ürünlerin üretimi sırasında onları, yabancı ot, böcek ve çeşitli zararlılardan korumak amacıyla da pestisitler ya da diğer bir deyişle bitki koruma ürünleri kullanılmaktadır. Tarımsal üretimde verimi düşüren ve kaliteyi etkileyen hastalık, zararlı ve yabancı otların olumsuz etkilerinden ekonomik olarak korunabilmek için kullanılan pestisit türü tarım ilaçları tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de halen yaygın kullanılmaktadır. Dünyada 3 milyon tona, ülkemizde ise 30 bin tona ulaşan pestisit tüketimi bunun en önemli göstergesidir. Ancak gittikçe artan orandaki pestisit tüketimi pek çok sorunu da beraberinde getirmektedir. Üreticilerin, bitki koruma ürünlerini, bilinçsizce ve aşırı kullanımları sonucunda, dirençli populasyonlar oluşmakta, doğal düşmanlar olumsuz etkilenmekte ve çevre ve insan sağlığı açısından da zararlı etkiler ortaya çıkmaktadır (Cönger, 2001).

Bitki koruma problemleriyle savaşmada pestisitler yaygın ve yoğun bir şekilde kullanılsa da, zararlı organizmalarda görülen dayanıklılık, insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkiler pestisit uygulamalarında bir sınırlamaya gidilmesinin gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle gelişmiş ülkelerde, pestisit tüketimi kontrollü ve bilinçli bir şekilde gerçekleştirilmektedir. İnsan ve çevre için risk içeren pestisitlerin kullanımı ciddi şekilde kısıtlanmaktadır.

Ülkemiz ciddi oranda tarımsal üretime sahiptir. Toplumun büyük çoğunluğu gelirini tarım sektöründen karşılamakta, ayrıca tarım ürünleri ihraç edilerek

önemli döviz geliri elde etmektedir. Avrupa Birliğine uyum çerçevesinde ihrac ürünlerimiz dahil olmak üzere tarımsal üretimimizde bilinçli ve denetimli pestisit kullanımı ürünlerde görülen kalıntı sorununun önlenmesi için son derece önemlidir önemlidir.

Kalıntı sorunlarını önlemede, pestisit kalıntılarını arındırmak için aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sıklıkla tercih edilmektedir. Aktif karbon yüksek maliyetli bir adsorbandır. Bu sebeple alternatif kaynaklardan aktif karbon üretimi genellikle tercih edilmektedir. Bunlardan bazıları tarımsal ürünlerden üretilen kabuk, çekirdek gibi kısımlar, tarımsal atıklardır.

Aktif karbon olarak kullanılan tarımsal atıkların su kaynaklarının arıtılması işleminde iyi verimler alınmıştır. Bu nedenle tarımsal atıkların kullanılması ile pestisitlerin arındırılması işlemi ile ilgili yapılan çalışmalar artmıştır.

Aktif karbon olarak adlandırılan, aktiflenmiş karbon yapılarının genel bir tanımı yapılmamıştır. Aktif karbon, geniş yüzey alanları sayesinde, adsorpsiyon işlemlerinde suda kirlilik yaratan ağır metal gibi maddelerin giderilmesinde ön plana çıkmış bir adsorbandır. Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran en önemli özellikleri ise, oldukça geniş bir aralığa yayılan gözenek boyutu dağılımı, benzersiz yüzey kimyası ve yüksek yüzey alanıdır. Bilindiği gibi, aktif karbon, fiziksel ya da kimyasal aktivasyon işlemleri ile üretilebilmektedir. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin karbonizasyonu sonucunda elde edilen ürünün bir oksitleyici gaz ile uygun bir sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulması ile gerçekleşirken, kimyasal aktivasyon, tez çalışmamızda olduğu gibi, karbonizasyon ve aktivasyon prosesi bir aktivasyon ajanı ($ZnCl_2$, KOH , $AlCl_3$ gibi) varlığında gerçekleşmektedir. Yapısı karbon bakımından zengin, kolaylıkla elde edilen ve düşük maliyetli tüm katı hammaddeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde bol miktarda yetiştirilen nar meyvesinin kabuk atıklarından yararlanarak, kolay ve ucuza temin edilebilen aktif karbon üretebilmektir. Daha sonra, aktif karbonun yüzey alanını genişletme çalışmaları

yapılarak, adsorpsiyon kapasitesinin değişimi gözlemlenerek fiziksel ve kimyasal olarak aktive edilmiş aktif karbonun elma suyunda bulunan carbendazim ve thiacloprid pestisit kalıntılarının giderimi üzerinde araştırma yapmaktır.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

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

Jusoh ve arkadaşları (2013), granül aktif karbon ile tarımsal pestisit ortamdan giderilmesi ile ilgili çalışmışlardır. Bu çalışmada granül aktif karbon ile malathion'un adsorpsiyonu parçacık boyutu, aktif karbon miktarı, malathionun konsantrasyonu gibi farklı parametrelerde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar GAC (granül aktif karbon)'nun pestisit giderilmesindeki etkisi ve potansiyelini belirlemek amacıyla yapılmıştır. GAC olarak palmye ve hindistan cevizi kabuğu kullanılmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri karakteristik davranışını belirlemek için uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 909,1 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki pestisitlerin gideriminde GAC ile adsorpsiyon etkili olmaktadır.

Bastami ve Entezari (2012), havuç artıklarından ürettikleri aktif karbonu Fe₃O₄ ile manyetikleştirerek sulu çözeltilerden p-nitrofenol'i etkili bir şekilde ortamdaki uzaklaştırmışlar. Aktif karbon ile p-nitrofenol adsorpsiyonunun farklı başlangıç pH ları ile değişmediğini, aktif karbon yüzeyindeki manyetik nanopartiküllerin artması ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Şencan A. (2011), fındık kabuğundan aktif karbon üreterek $ZnCl_2$, KOH , $AlCl_3$ ve $CaHOCl$ kullanılarak kimyasal aktivasyona maruz bırakılmış aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbon üretiminde yukarıda belirtilen yöntemlere ek olarak, mikrodalga ve ultrason teknolojilerinden faydalanmıştır. Sorpsiyon çalışmaları sonucunda ise sorpsiyon kapasitesi (Q_e , mg/g) 4.76 kat artmıştır. Sulu çözülden giderilmesi için seçilmiş olan ağır metalin aktif karbonun ile adsorpsiyonunun adsorpsiyon mekanizması, denge, kinetik ve termodinamik modellerle belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçta 212.3 mg Pb(II) g değerinde bir sorpsiyon kapasitesi deneysel olarak elde edilmiş, denge verileri Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uyum sağlamış ve adsorpsiyon kinetiği pseudo II. derece kinetik modelle açıklanmıştır. Termodinamik sonuçların yorumu sonrasında adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan herhangi bir enerjiye gereksinim duyulmadığı ve adsorpsiyonun meydana gelmesinde fiziksel olayların daha baskın olduğu belirlenmiştir.

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

Arena ve Mazzoco (2010), kimyasal aktivasyon ile siyah vişne çekirdeğinden hazırladıkları aktif karbon üzerinde metilen mavisi ve fenol giderimini çalışmışlardır. Aktifleştirme fosforik asit ile yapılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı 500-550°C olarak seçilmiştir. Bu koşullarda 100 g vişne çekirdeğinden 48,16 g

aktif karbon elde edilmektedir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon metilen mavisi için 321,75 mg/g, fenol için 133,33 mg/g'dır. Sonuç olarak siyah vişne çekirdeği yüksek kapasiteli aktif karbon eldesi prosesi oldukça ekonomik yapılabilmektedir.

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

Olivares-Marín ve Ç. A. (2009), vişne çekirdeklerinin H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH ile aktivasyonu sonucu ürettikleri aktif karbonlar, İtalyan kırmızı şarabından ochtaroxin A (OTA) gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan aktif karbon; KOH/vişne çekirdeği oranı 3/1 olacak şekilde hazırlanan ve 1173 K'de aktivasyon işlemi uygulanan numunedir. Bu aktif karbonun BET yüzey alanı $1620 m^2/g$, makrogözenek hacmi $1.84 cm^3/g$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca, üretilen aktif karbon, dar mezogözenek ile orta büyüklükte ve geniş mikrogözenek yapısına sahiptir. Bu aktif karbonun şarapla muamelesi sonucunda, OTA derişimindeki düşüşün %50 civarında olduğu belirlenmiştir.

Arslan (2009), kestane kabuğundan elde edilen ucuz bir adsorban madde yardımıyla pestisit giderimi yapmıştır. Sonuçta aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi belirlenerek bunun hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiş, ayrıca sistemi etkileyen sıcaklık, pH gibi parametreler araştırılmıştır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek üzere 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} , 1×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonlarında

çalışılmış ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüş ve 25 °C'de pH = 6'de sırası ile % 35.56, % 33.37, % 27.52, % 25.35, % 20.66 ve % 17.06 olarak gerçekleşmiştir. Düşük derişimlerde görülen yüksek adsorpsiyon verimi pestisit moleküllerinin aktivitelerinin artması ve bu şartlarda pestisit moleküllerinin daha serbest hareket etmeleri ile açıklanabilir. Yüksek derişimlerde pestisit moleküllerinin serbest hareket edememeleri nedeniyle adsorban yüzeyine taşınmalarının zorlaşmasından kaynaklanmaktadır. pH'nin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek üzere 3-11 pH aralığında çalışılmış ve asidik ortamda gerçekleşen adsorpsiyon işleminin daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Sonuçta kestane kabuğundan elde edilen düşük maliyetli aktif karbon ile pestisit gideriminin mümkün olduğu tespit edilmiştir.

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

Spahis ve Ç. A. (2008), karbonize edilmiş zeytin çekirdeklerinden aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, aktivasyon ajanı olarak KOH ve ZnCl₂ kullanmışlar ve 973-1073 K sıcaklık aralığında çalışmışlardır. Elde edilen aktif karbon büyük yüzey alanı ve yüksek mikrogözenekliliğe sahiptir. Zeytin çekirdeklerinden elde edilen aktif karbon, içme suyundan (diğer metal iyonlarının varlığında) kurşunu (Pb⁺²) gidermek amacıyla kullanılmış ve NaCl'ün adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, KOH ve ZnCl₂ ile aktive edilen aktif karbonun, adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu bulunmuştur. KOH ile aktive edilmiş zeytin çekirdeklerinden üretilen aktif karbonun yüzeyindeki aktif bölgelerin fazla olması nedeniyle, metal iyonlarının adsorpsiyonunu kolaylaştırdığı saptanmıştır.

Memon ve arkadaşları (2008), kimyasal ve ısıl işlemde geçirilen karpuz kabuklarından faydalanarak sudan pestisit (metil paraton) giderimi üzerinde çalışmışlardır. Denemelerde pH, karıştırma hızı, karıştırma süresi, adsorban

dozu, konsantrasyon ve sıcaklık gibi değişkenler incelenmiştir. Asidik ortamda metil paration adsorpsiyonunun daha yüksek gerçekleştiği gözlenmiştir. Kimyasal ve termal işleme tabi tutulan karpuz kabuğunun metil paration adsorpsiyonu için etkin bir adsorban olduğu ve maksimum adsorpsiyon miktarının % 99 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Vural (2007), Paulownia tomentosa ağacı odunundan $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yapılarak aktifleştirilmiş karbon üretilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı (400°C, 700°C) ve emdirme oranı (1:2, 4:1) gibi sistem değişkenlerinin, gözenek gelişimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip (2736 m²/g) aktifleştirilmiş karbon, 400°C ve 4:1 emdirme oranında üretilmiştir. Elde edilen aktifleştirilmiş karbon çözeltiden metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır ve çeşitli koşullar altında (pH, sıcaklık, adsorban doz, temas süresi, metilen mavisi konsantrasyonu) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma, Paulownia odununun $ZnCl_2$ ile aktivasyonun özellikle mikrogözenekli aktifleştirilmiş karbon üretimi için uygun olduğunu göstermiştir.

Sudaryanto ve Ç. A. (2006), manyok (cassava) kabuğundan aktif karbon üretimi gerçekleştirdikleri çalışmalarında, karbonizasyon sıcaklığı, KOH/hammadde ağırlık oranı ve karbonizasyon sıcaklığındaki bekleme süresinin üretilen aktif karbonun verimine, yüzey alanına ve gözenek hacmine olan etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak; karbonizasyon süresinin, aktif karbonun verimine ve gözenek yapısına belirgin bir etkisinin olmadığını; ancak, karbonizasyon sıcaklığı ve KOH/hammadde ağırlık oranı arttıkça, aktif karbon veriminin ve BET yüzey alanının arttığını gözlemlenmişlerdir.

Radhika ve Palanivelu (2006), hindistan cevizi kabuklarından elde ettikleri aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerden paraklorofenol (PCP) ve 2,4,6-trichlorophenol (TCP) giderimi üzerinde çalışmış ve elde ettikleri sonuçları ticari aktif karbonla (CAC) kıyaslamışlardır. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonu hazırlamak için farklı konsantrasyonlarda çeşitli kimyasal maddeler (KOH, NaOH, CaCO₃, H₃PO₄ ve ZnCl₂) kullanılmıştır. Bunların içerisinde KOH ile aktive edilen hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif

karbon (CSAC) en yüksek yüzey alanı ve en iyi adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sırasında pH, adsorban dozu, temas süresi, başlangıç PCP ve TCP konsantrasyonları gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Optimum şartlar altında hazırlanan aktif karbon PCP ve TCP için sırası ile % 99.9 ve % 99.8'lik bir giderim gösterirken ticari aktif karbon ile % 97.7 ve % 95.5'lik bir giderim sağlanmıştır. Asidik pH'ın, hem PCP hem de TCP adsorpsiyonu için daha uygun olduğu görülmüştür.

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

Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso (2004), lignoselülozik maddelerden granül aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyonun etkisini araştırmıştır. Kimyasal aktivasyon aracı olarak $ZnCl_2$, KOH ve H_3PO_4 kullanarak aktivasyon mekanizmalarını karşılaştırmışlardır. Her üç kimyasal ile yüksek oranda mikrogözenek oluşumu gözlenmiştir ancak aktivasyon dereceleri farklı olmuştur. KOH mikrogözenek açıklığını arttırmış, $ZnCl_2$ buna ilave olarak küçük mezogözenekler oluşturmuştur. H_3PO_4 ise lignoselülozik yapının depolimerizasyonu sonucu mezo ve makrogözenekler oluşturarak, daha heterojen bir gözenek dağılımı sağlamıştır.

Özgün vd. (1997), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise meyve sularındaki bazı pestisitlerin kalıntıları üzerinde araştırmalar yapmıştır. Çalışmada şeftali ve kayısı nektarı ile vişne ve elma suları materyal olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre toplam 203 adet örneğin 26'sında klorlandırılmış hidrokarbonlu insektisit kalıntısı bulunmuştur. Meyve suyu teknolojisinde uygulanan işlemlerin pestisit kalıntı düzeyini azalttığını ve yarılanma ömürleri çok kısa olan organofosforlu ve karbamatlı pestisitlerin kalıntısına

rastlanmadığını belirten araştırcılar en fazla pestisit kalıntısına elma ve vişne sularında rastlandığını bildirmektedirler.



3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Aktif Karbon

Aktif karbon genel olarak hiçbir yapısal formül ya da kimyasal yöntem ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu amorf malzemelere verilen bir addır. Aktif karbon, sahip olduğu genişletilebilir yüzey alanı ve gözenekli yapısı ile atık sulardaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan en popüler adsorban olup doğal ve sentetik çok sayıda organik hammaddeden üretilebilmektedir (Ip vd., 2008).

Aktif karbonun adsorban özelliği ise ilk çağlardan itibaren bilinmektedir. Hippocrates kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı ise 18.yy sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlamıştır (Stoekli, 1984).

Aktif karbonlar insan sağlığına zararsız, çok amaçlı kullanılabilen değerli adsorbanlardır. Aktif karbonların adsorpsiyon yetenekleri yüksek yüzey alanlarından, mikrogözenek yapılarından ve yüksek dereceli yüzey aktiviteye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır (Bansal, 2005).

3.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri

3.2.1. Yüzey alanı

Aktif karbon karakterizasyonunda en önemli parametrelerden biri yüzey alanıdır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir ve azot gazı kullanılarak ölçülür. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülmektedir [1].

BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntemdir ve gazın bir katı yüzeyinde tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonunu prensip alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir. BET cihazından numunenin gözenek hacmi, porozitesi ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler elde edilebilmektedir. Tipik ticari ürünler 500–2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptir. Bununla beraber 3500–5000 m²/g yüzey alanlı ve sentetik orijinli aktif karbonlar ise yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle özel amaçlı kullanılmaktadır (Müller, 1997).

3.2.2. Gözeneklilik (Porozite)

Aktif Karbonun bir diğer önemli özelliği ise gözenek yapısıdır. Aktivasyon sürecince, aktif karbondaki gözeneklilik oluşumu aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır;

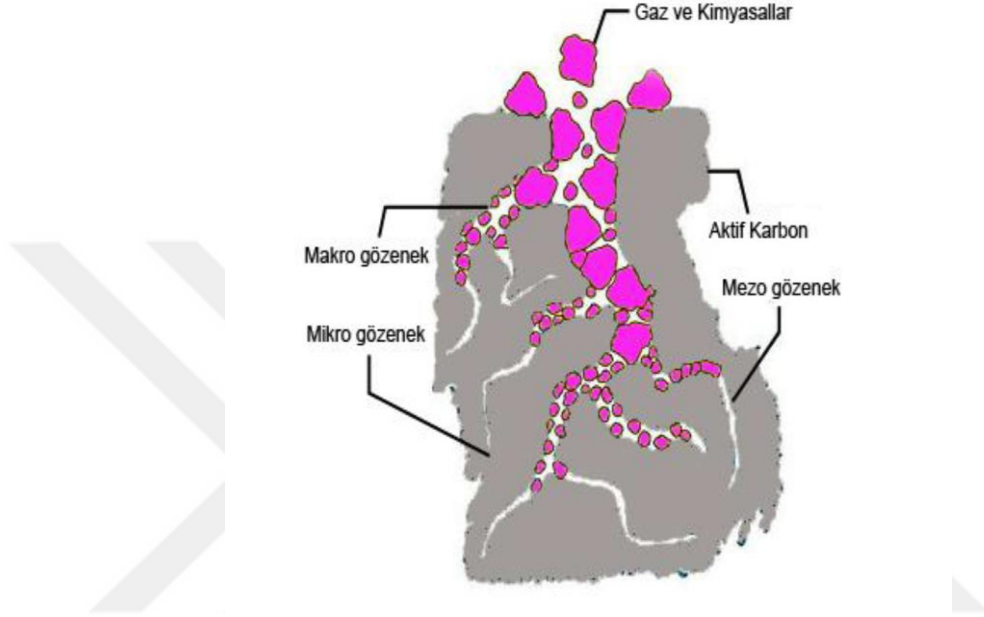
- Karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşır.
- Yapıdan uzaklaşan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşur.
- Gaz halde uzaklaşan maddeler, katı içerisinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açar. Bu sırada çapraz bağlı selülozik ana yapı bozulmaz.
- Karbonizasyon sıcaklığı artırıldığında tek karbon hareketlerinin hareketi ile hegzagonal düzendeki karbon atomlarının oluşturduğu ilk karbon yapısı ortaya çıkar.

Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir, selülozik yapının parçalanmasında ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde her ana polimer farklı tepkime izlediği için aktif karbon yapısı da hala tam olarak modellenememiştir (Patrick, 1995).

Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımındaki farklılıklar, farklı şekil ve boyutlardaki molekülleri adsorplama kapasitesini etkiler. Adsorplama kapasitesi, özel uygulamalar için önemli bir ölçüttür. IUPAC (International Union

of Pure and Applied Chemistry) tarafından sınıflandırılmış gözenek boyutlarına göre (Küçükgül, 2004),

- ✓ Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
- ✓ Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
- ✓ Mikro gözenekler ($0.4 < r < 1$ nm)



Şekil 3.1. Aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi (Henning ve Degel, 1990)

Makrogözenekler, mikrogözeneklere doğru iletimin hızlı bir şekilde yapılmasında önem taşımaktadır. Makrogözenekler moleküllerin aktif karbon içerisine taşınmasında, mezogözenekler daha iç bölgelere hareketinde, mikrogözenekler ise asıl adsorpsiyon olayında etkili olmaktadır. Bununla birlikte makrogözenekler diğer gözeneklere nazaran aktif karbon içerisinde fazla oluşmazlar (Patrick, 1995; Bansal ve Goyal, 2005).

Aktif karbonlarla ilgili olarak yapılan pek çok sınıflandırmada yarıçapı 0,4 nm'den daha küçük gözeneklerin submikro gözenek olarak adlandırılması söz konusudur. Bu gözeneklerde adsorpsiyon tamamen dönüşümsüz olarak kabul edilir.

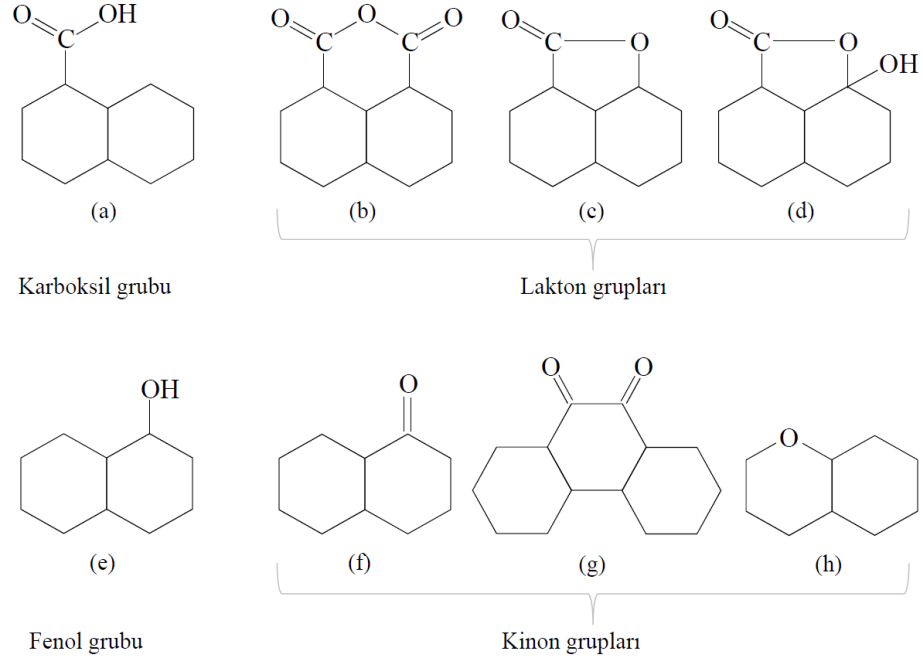
Aktif karbonda gözeneklilik avantajın yanında dezavantajda sağlayabilir. Özellikle nükleer sistemlerde gözeneklilik istenmez. Çünkü karbon yapısı içerisinde gazlaşmaya izin vererek korozyon ve mekaniksel güçte düşmelere sebep olmaktadır.

3.2.3 Aktif karbonda yüzey fonksiyonel gruplar

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenekliliği ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısında tek atomlar ve/veya fonksiyonel gruplar halinde pek çok heteroatom (oksijen, hidrojen, azot ve diğerleri) bulunur. Oksijen, karbon matriksindeki en baskın heteroatomdur (El-Hendawy,2005). Karbon-oksijen yüzey bileşikler, aktif karbonun yüzey reaksiyonlarını ve yüzey davranışlarını etkileyen en önemli merkezlerdir. Sulu çözeltilerde karbon taneciklerinin yüzey yükü, yüzey fonksiyonel grupların doğası tarafından kontrol edilir. Başka bir deyişle, aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri yüzey gruplarının modifikasyonu ile kontrol edilebilir.

Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerine oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri olarak rol oynamakta hem de aktif karbonun polaritesini artırmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar; karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir (Strelko vd., 2002).

Aktif karbonun yüzey yapısını aydınlatmak için IR temelli spektroskopik yöntemler kullanılır (Başlıca FT-IR). IR spektrumlarıyla aktif karbonun oluşumu esnasında yüzeyinde meydana gelen değişiklikler takip edilebilmektedir. Aktif karbonun hem asidik hem de bazik özellikler sergilediği çok uzun yıllardır bilinmektedir. Asidik özellikler, fenolik ve karboksilik asit gruplarının varlığı ile açıklanabilir. Ancak bazik karakteri açıklamak çok daha zordur (Rouquerol, 2002).



Şekil 3.2. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar (Strelko vd., 2002).

Aktifleştirilmiş karbonun yüzeyindeki oksit grupları ve inorganik safsızlıklar, yüzeyin apolar olmasına neden olur. Aktifleştirilmiş karbonu diğer önemli sorbentlerden farklı kılan bu yüzey özelliği aşağıdaki avantajları sağlar;

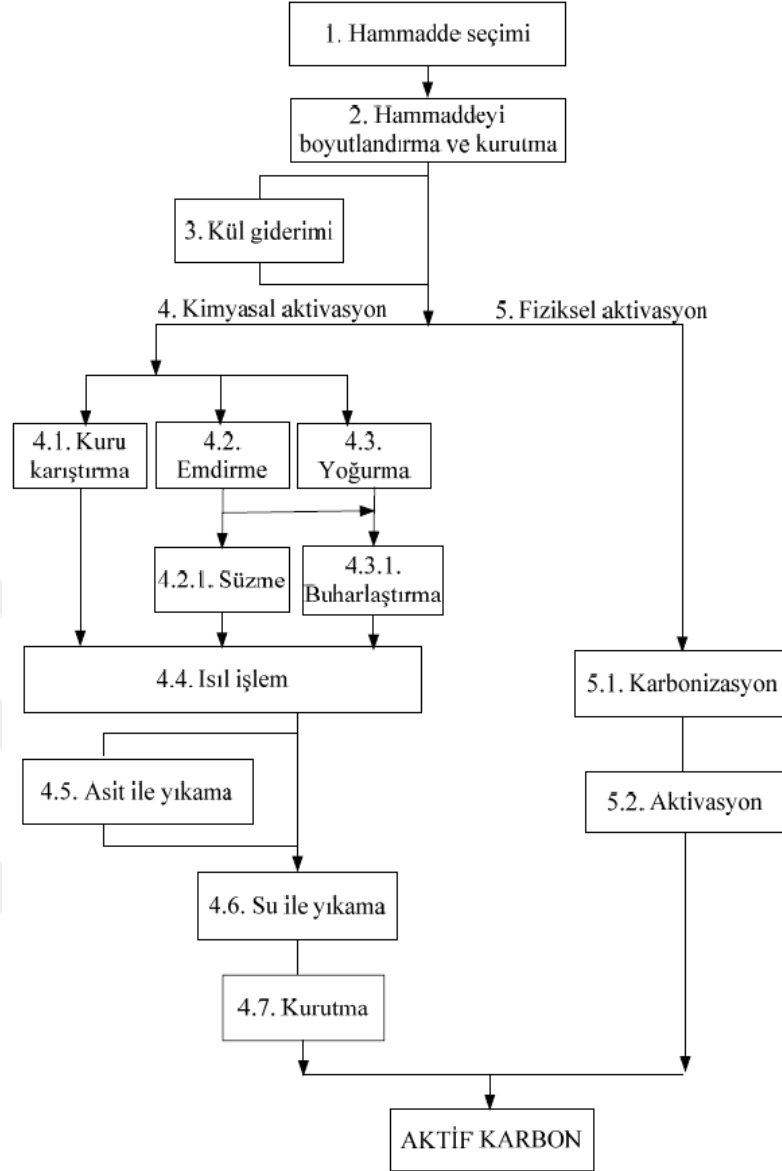
- Ayırma ve saflaştırma proseslerinden önce zor nem giderimi işlemlerine (havanın temizlenmesinde ihtiyaç duyulduğu gibi) gerek duymadan kullanılabilen tek ticari sorbentdir (Yang, 2003).
- Kolaylıkla ulaşılabilir büyük iç yüzeyi sayesinde diğer sorbentlere göre daha fazla organik molekül adsorplar. Örneğin, oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta aktifleştirilmiş karbon tarafından adsorplanan metan miktarı, eşit miktarda zeolit tarafından adsorplananın yaklaşık iki katıdır (Yang, 2003).
- Aktifleştirilmiş karbonun adsorpsiyon ısısı veya bağlanma kuvveti diğer sorbentlere göre genellikle daha düşüktür. Bu yüzden adsorplanmış moleküllerin desorpsiyonu daha kolaydır. Aktifleştirilmiş karbonun rejenerasyonunda enerji gereksinimi daha düşüktür (Yang, 2003).

3.3. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon, karbon içerikli bir başlangıç maddesinden inert (örneğin N₂ atmosferi) ortamda ve yüksek sıcaklıklarda aynı anda veya peşpeşe uygulanan iki işlem sonucunda elde edilir; bunlar karbonizasyon (piroliz de denilebilir) ve aktivasyondur (Chercmisinoff ve Ellerbusch, 1978). Aktif karbon üretim şeması şekil 3.3'te görülmektedir. Karbonizasyon sırasında karbon içeren hammaddenin pirolitik ayrışmasıyla H, N, O ve S gibi karbon dışı elementlerden birçoğunun da ayrılması birlikte olur. Düşük moleküler ağırlıklı uçucular ilk olarak salıverilirler. Bunu takiben hafif aromatikler ve en sonunda da hidrojen gazı salıverilir (Hucknall, 1985). Sonuçtaki ürün, karışık karbonlu bir kömürdür. Bir başka ifade ile karbonizasyon, başlangıç maddesi olarak bitkisel kökenli maddeler kullanıldığında bunlardan odun kömürü elde edilmesidir. Karbonizasyon sonunda serbest karbon atomları, saf grafit kristalleri olarak bilinen kristalografik atom şekilleri haline gelir. Bu kristallerin dizilişleri düzenli değildir. Bu yüzden kristaller arasında boşluklar kalır.

Ayrışma sonunda oluşan katranlı maddeler kristaller arasındaki boşlukları doldururlar. Bu nedenle karbonizasyon sonucunda elde edilen karbonlu maddeler çok düşük adsorplama yeteneğine sahiptir. Bu durumdan dolayı oluşan kömürün (char) iç yüzeyini artırmak için aktivasyona gereksinim duyulur.

Aktif karbonun en önemli özelliği olan gözenekliliğinin oluşumu karbonizasyonu takip eden aktivasyon işlemleriyle sağlanır (Gergova ve Eser, 1996; Bandosz, 1999). Aktivasyon işleminde, karbonizasyon sürecinde oluşan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirler. Gözenekli ve yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edebilmek için fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki çeşit aktivasyon metodu vardır.



Şekil 3.3. Aktif karbon üretim şeması (Gündoğdu,2010)

3.3.1. Aktivasyon

Aktivasyon işlemi ile karbonizasyon sırasında oluşan ve gözeneklerin içine dolmuş bozunma ürünleri temizlenerek gözenek yapısı geliştirilir. Ayrıca uygulanan aktivasyon yöntemine bağlı olarak aktif karbonun hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilir.

Aktivasyon, fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde uygulanır;

3.3.1.1. Fiziksel aktivasyon

Mikro gözenekli yapıda aktif karbonlar üretmeye uygun olan fiziksel aktivasyonda su buharı, karbondioksit, hava veya oksijen kullanılır. Su buharı veya karbondioksitle yapılan aktivasyonda 1073-1173 K sıcaklıklarında çalışılırken, hava ve oksijenle gerçekleştirilen aktivasyonda 873 K'in üzerine çıkılmaz. Karbonun hava ve oksijenle reaksiyonu ekzotermik ve çok şiddetli olduğundan, reaksiyonu kontrol etmek oldukça güçtür. Bu nedenle hava ve oksijenin aktivasyon ajanı olarak kullanımı pek yaygın değildir (Davidson vd., 1968; Hassler, 1974 ve Strelko, 2002). Buna karşın, karbon ile su buharı veya karbondioksit arasındaki reaksiyonlar endotermiktir ve kontrolü kolaydır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Bu reaksiyonlar;



şeklinde. Reaksiyonu devam ettirebilmek için gerekli olan ısı, oluşan CO ve H₂ gazları yakılarak elde edilebilir. Karbondioksit, su buharı ve moleküler oksijen ile karbon arasındaki reaksiyonlar sonucunda uçucu gaz ürünler oluşabildiği gibi, oksijenin kimyasal olarak adsorplanmasıyla yüzey oksijen kompleksleri oluşur. Bunlar reaksiyon ara ürünleri olarak davranabildiği gibi reaksiyonu geciktirici işlevi de vardır. Benzer şekilde, su buharıyla yapılan aktivasyonda hidrojen karbon yüzeyinde kimyasal olarak adsorplanır.

Meydana gelen yüzey kompleks oluşum reaksiyonları aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006):



Burada C(O) ve C(H) sırasıyla kimyasal olarak adsorplanmış oksijen ve hidrojen yüzey komplekslerini ifade etmektedir. Reaksiyon koşullarında kimyasal olarak

kararlı olan bu ürünler aktif merkezleri kapatarak reaksiyonu geciktirirler. C(H) yüzey kompleksleri daha kararlı olduklarından daha fazla geciktirici etkiye sahiptir. Bu geciktirme, reaksiyonun kontrolünü kolaylaştırır. Ayrıca su buharı ve karbondioksit moleküllerinin karbon ile reaksiyon hızı, gözeneklere difüzyon hızından daha yavaş olduğu için homojen bir aktivasyon sağlanır (Yang, 2003). Gonzalez ve arkadaşları (1997), fiziksel aktivasyonda sıcaklık, basınç, ısıtma hızı gibi proses parametrelerinin mikro gözenek boyut dağılımını çok fazla etkilemediğini bildirmişlerdir. Ayrıca Kestioğlu'na (Kestioğlu, 1990) göre su buharına kıyasla daha büyük olan karbondioksit molekülleri gözenekli yapıya daha yavaş nüfuz eder ve böylece mikro gözenek oluşumunu sınırlandırır.

3.3.1.2. Kimyasal aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 500–1000 °C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyon işleminde borik asit, kalsiyum hidroksit, kalsiyum klorür, fosforik asit, sülfürik asit, çinko klorür, demir (III) klorür, potasyum karbonat, potasyum hidroksit, mangan (II) klorür, nitrik asit, sodyum klorür, sodyum sülfat gibi pek çok kimyasal madde kullanılabilir (Gerhartz, 1986; Wigmans, 1989).

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapıda aktif karbon eldesi, işlemin tek basamakta gerçekleşmesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal ajanın, örneğin çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asitin (H_3PO_4) geri kazanılabilmesi yöntemin önemli avantajlarından (Kinoshita, 1988).

Uygun başlangıç maddesi ile kimyasal aktivasyon ajanı kuru karıştırma, emdirme ve yoğurma şeklinde üç farklı yolla temas ettirilir. Yöntem seçilen

aktivasyon kimyasalına göre belirlenir. Örneğin kimyasal sıvı bir asitse, emdirme işlemi seçilir. Eğer KOH ya da K_2CO_3 gibi bir katı ise direkt karıştırdıktan sonra az su ile bulamaç haline getirilir ve sonra yoğurma işlemi uygulanabilir (Hayashi v.d., 2002; Ahmadpour ve Do, 1995). Daha sonra ısı işlem uygulanarak yapıda gözeneklerin oluşumu sağlanır (Şekil 3.3). Aktivasyon kimyasalı, hammaddeyi kabartır ve selüloz yapısını açar.

Aktifleştirme işleminde kullanılan kimyasal maddeler karbonizasyon işlemlerinden önce karbonize edilecek madde ile değişik oranlarda karıştırılır. Karışım $400-1000^{\circ}C$ 'de karbonize edilir. Elde edilen ürün soğutulduktan sonra aktifleştirici olarak kullanılan kimyasal maddeleri ayırmak için yıkanır ve kurutulur. Kullanım amacına göre granül, pelet veya toz haline getirilir. Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon metodu pek çok yıldır kullanılmasına rağmen, mekanizma çok açık değildir. Ancak genel olarak kullanılan aktivasyon kimyasalının, karbon içerikli başlangıç materyalinin piroliz davranışını değiştiren su çekici bir ajan olduğu görüşüdür. Örneğin aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$, katranlı ürünlerin oluşumunu engellemek için piroliz esnasında gerçekleşen reaksiyonların rotasını değiştirir. $ZnCl_2$, karbon dışında kaynak materyalde mevcut oksijen ve hidrojenlerin su şeklinde ortamı terk etmesine neden olur. Dolayısıyla fiziksel aktivasyona göre aktif karbon verimi daha yüksek olur (Zhonghua v.d., 2001).

Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları, su çekici bir reaktiften ziyade yükseltgeyici olarak rol oynar ve dar uzun şekilli mikrogözeneklerin oluşumunu arttırdıkları, aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezogözenek oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Zhonghua v.d., 2001).

Kimyasal aktivasyon bittikten sonra aktifleştirilmiş karbonun yıkama işleminden geçirilmesi iki sebepten dolayı şarttır: Birincisi, kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon yıkanmamış ise temas ettiği akışkanı kirletebilir. İkincisi, yıkama işlemi ile tıkanmış halde bulunan gözenekler açılır, adsorbanın yüzey alanı ve buna uygun olarak da adsorpsiyon kapasitesi artar. Yıkama işlemi sonrasında

hem fazla aktivasyon kimyasalı hem de gözenek girişlerinde birikmiş olan is giderilmiş olur.

3.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Karbon içeriği olarak zengin yapıda olan, kolaylıkla elde edilebilen ve düşük maliyetli tüm katı hammaddeler aktif karbon üretiminde rahatlıkla kullanılabilir. En sık kullanılan kömür, odun, meyve çekirdeği kabukları, hindistan cevizi ve fındık kabukları gibi doğal katı hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı çeşitli sentetik hammaddeler de aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Aktif karbon üretiminde kullanılacak başlangıç maddesi;

- Yüksek karbon içeriği
- Yüksek üretim verimi
- Düşük mineral madde içeriği
- Kolay elde edilebilme
- Düşük maliyet
- Kolay karbonize edilebilme
- Kolay aktive edilebilme
- Depolama sırasında bozulmama

gibi kriterleri sağlamalıdır. Yaygın olarak aktif karbon üretim uygulamalarında linyit kömürü, turba, odun kömürü, odun ve odun talaşı ile hindistan cevizi kabukları kullanılmaktadır. Son yıllarda çeşitli meyve ve yemiş kabukları, meyve çekirdekleri, selüloz atıkları ve petrol rafinasyon atıkları da aktif karbon üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan başlangıç maddesine göre, aktif karbonun fiziksel, kimyasal yapısı ve adsorpsiyon özellikleri değişiklik göstermektedir. Özellikle kömür kullanılarak yapılan aktif karbon üretiminde, taşkömürü, linyit ve turbada malzeme kalitesi, mineral madde ve kükürt içeriği ve maliyetleri, hammadde seçiminde önemli rol oynamaktadır.

3.5. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Spesifik uygulamalardaki ihtiyaçlar doğrultusunda toz, granül, pelet veya lif şeklinde aktif karbonlar üretilmektedir.

Aktif karbon çeşitleri genel olarak üç grupta toplanabilir (Gryglewitz vd. 2002, Molina ve Rodriguez 2004);

Toz Aktif Karbon (PAC): Genel olarak 0.18 mm (US. 45 mesh)'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Genellikle karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilirler. Bu tür karbonlar özellikle sıvı faz uygulamaları ve baca gazı arıtımında tercih edilirler.

Granüler Aktif Karbon (GAC): Bu tür karbonlar 0.2-5 mm aralığındaki boyutlarda düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilirler. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında sıkça kullanılırlar.

Pellet Aktif Karbon (Pellet AC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0.8-5 mm çapında silindirik yapıdadırlar. Genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilirler. Yüksek mekanik dayanıklılığı ve düşük toz içeriğinden dolayı, gaz fazı uygulamalarında tercih sebebidir.

3.6. Adsorpsiyon

Bir iyonun ya da molekülün, başka bir fazın yüzeyinde ya da boşluklarında yoğunlaşmasına, yani, birikmesine adsorblama denir. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorblayan katıya da adsorband denir. Sıvıların, bir katının yüzeyindeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorblama denir. Çözeltide adsorpsiyon, adsorbe olacak maddenin çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Bunun yanında sıcaklık, pH, adsorband madde miktarı, karışım hızı gibi etkenler de adsorblama olayını etkileyen faktörlerden bazılarıdır (Karaboyacı, 2011).

3.6.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorplama tipinin belirlenmesinde etkili olan faktörler, elektriksel çekim, Van der Waals etkileşmesi ve kimyasal yapıdır. Adsorband ve adsorbat arasındaki etkileşmeye bakarak, adsorblama tipinin değişiminin, fiziksel veya kimyasal olduğundan bahsedilebilir (Öztürk, 2006).

Değişim adsorblaması, bir maddenin iyonlarının, diğer maddenin yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu birikmesidir. Değişim adsorblaması, adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim kuvvetinden ötürü gerçekleştiği için elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük boyutlu iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Fiziksel adsorplama, adsorplanan madde ile adsorplayan madde arasındaki Van der Waals etkileşmesinden kaynaklanır. Van der Waals kuvveti, birbiri ile kimyasal bir reaksiyona girmeyen atomlar için çekici bir kuvvettir. Adsorbe olan molekül, katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır ve yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmalarına rağmen zayıftırlar. Bu nedenle, fiziksel adsorplamada, adsorban yüzeyine bağlanan molekülün ya da iyonun yapısı değişmez ve adsorplama geri dönüşümlüdür (Smith, 1981).

Kimyasal adsorplamada, adsorban ile adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu bağ genelde kovalent bağlıdır. Kimyasal adsorblama genelde yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve yüzeyde moleküllerin bağlanacağı yer kalmayınca adsorplama durur. Genelde tersinir bir adsorplama çeşidi değildir (Smith, 1981).

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorplamanın karşılaştırılması (Bardakçı, 2001)

Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorblama	Kimyasal Adsorblama
Adsorblayıcı-Adsorblayan ilişkisine bağlılık	Normal sıcaklıklarda herhangi bir adsorband ve adsorbat arasında gözlenebilir.	Adsorband ile adsorbat arasında kimyasal bir ilgiyi gerektirir.
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça adsorblama azalır.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça adsorblama artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri	Kimyasal bağ kuvvetleri
Adsorblama ısısı	Adsorblanan maddenin yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (10-100 kcal/mol)
Adsorblama hızı	Hızlıdır ve çok düşük bir aktiflenme enerjisine ihtiyaç duyar.	Adsorblama hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek ya da çok tabakalı adsorblama olabilir.	Sadece tek tabakalı adsorblama olabilir.
Tersinirlik	Yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında kolayca tersinir	Çok zor tersinir.

3.6.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Suda çözünebilen bir madde, suda çözünemeyen diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorplamayı etkilemektedir. Adsorbandın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak

bulunduğu çözültideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir. Adsorplamaya etki eden faktörlerin başlıcaları, yüzey alanı, adsorbandın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri, temas süresi ve sıcaklıktır.

Adsorbandın yüzey alanı: Adsorblama yüzeyde ve adsorbandın kanalları arasında gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle maksimum adsorblama miktarı, yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorblamada kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbandın sağlayacağı adsorblama miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve gözenekli hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorblama miktarı, katı adsorbandın birim yüzey ağırlığı ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbandın yüzey alanı genişledikçe adsorblanan madde miktarı da artmaktadır (Humphrey ve Milis 1973).

Adsorbandın parçacık boyutu: Bir adsorband parçacığının büyüklüğü, adsorblama hızını etkiler. Yani adsorblama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorblama hızı ve adsorblama oranı belli bir boyutaralığındaki adsorbandın dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorblama işleminde kullanılan adsorbandın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorblama miktarı artacaktır. Adsorblama çalışmalarında kullanılan toz adsorbandın adsorblama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbandın adsorblama hızından daha büyüktür (Keskinler v.d., 1994).

Adsorbat molekülünün büyüklüğü: Zeolitler ve killer gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için adsorband boyutu önemli olduğu gibi, adsorbe edilen maddenin boyutu da önemlidir. Adsorbe edilecek olan madde ne kadar küçük boyutluysa o kadar kolay adsorblanabilir. Büyük parçacıkların küçük parçacıklara dönüştürülmesi ya da adsorbandın gözenek çapının büyük olması adsorblamayı elverişli hale getirir. Adsorblama işlemi saf bir madde için yapılmayacaksa, örneğin farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından oluşan herhangi

bir sıvı saflaştırılacaksa, sıvının içerisindeki parçacıkların boyutu adsorblamayı etkilemektedir. Büyük boyutlu tanecikler, adsorbandın gözeneklerini tıkayabilir ve küçük boyutlu taneciklerin bu gözeneklere girişini engelleyebilir. Fakat küçük boyutlu parçacıklar, diğer parçacıklara göre daha hızlı hareket edeceklerinden, büyük boyutlu parçacıkların giremeyeceği gözeneklere girebilmektedirler.

Adsorbatın çözünürlüğü: Adsorblama olayında en önemli faktörlerden birisi de adsorblama dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorblanma miktarıyla bu maddenin adsorblanmasının gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile ters bir ilişki içerisinde. Çözünürlük ne kadar yüksek olursa adsorbat ve çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olmaktadır. Bununla birlikte, adsorblama miktarı da o kadar düşük olmaktadır. Bunun yanında, iyonlaşan moleküller ele alındığında, nötr moleküllerin, yüklü moleküllere göre daha iyi adsorblandığı görülür.

pH: Adsorblamayı etkileyen en önemli faktör pH'dır. Adsorblama olayının meydana geldiği çözeltinin pH değeri adsorblama miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorblama işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen (H⁺) ve hidroksil (OH⁻) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorblanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorblama işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorband yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir.

Genel olarak organik kirleticilerin sudan adsorblanması, azalan pH değeri ile birlikte artmaktadır. pH parametresinin etkisi, adsorblayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorblanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Sıcaklık: Adsorblama işlemi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik (ısı alan) veya ekzotermik (ısı veren) olarak değişmektedir. Genel itibariyle sıcaklık artınca

reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorblama işleminde de sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir. Sabit basınç altında gerçekleşen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH_0), sistemin adsorbladığı ısıya eşittir. Reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorbluyorsa, ΔH_0 pozitif ve reaksiyon endotermiktir. Adsorblamanın Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Normal şartlar altında, sabit sıcaklıkta yapılmış bir adsorblama deneyinde gerçekleşen entropi değişimi (ΔS_0), Gibbs serbest enerjisi ile aşağıda gösterildiği gibi bağlıdır (Yadava v.d., 1991).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (3.6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.7)$$

Burada,

ΔG^0 = Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 = Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS_0 = Entropi değişimi (kJ/mol K)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R = Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

K = Denge sabiti'dir.

Negatif ΔG^0 değerleri adsorblamanın doğal olarak kendi kendine gerçekleştiğini ifade etmektedir. Pozitif ΔG^0 değerleri ise, bunun tersine, reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan ısı verilmesi gerektiğini gösterir.

Karıştırma Hızı: Adsorblama hızı, adsorblama işleminin gerçekleştiği ortamın karışma hızına bağlı olarak değişmektedir. Adsorblama hızı, çözelti içinde hareket eden veya yayılan moleküllerin hızına ve adsorbandın gözeneklerine ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır. Adsorblama sırasında çözelti içerisindeki adsorband ve adsorbat moleküllerin sabit durması çökmeye yol açabilir ve adsorblama hızını ve miktarını azaltabilir. Yüksek hızda ve devamlı olarak karıştırılan çözeltinin içerisindeki moleküllerin adsorbandın yüzeyine temas etme oranı daha fazla ve gözeneklerine girme olasılığı daha yüksektir.

Temas Süresi: Adsorblama çalışmalarında adsorblama hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorblama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorblama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorblama dış yüzey yerine adsorbandın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorblamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbandlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorblama hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbandlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Dorris v.d., 2000).

3.7. Pestisitler

Pestisitler, tarım ürünlerine zarar veren herhangi bir zararlıyı kontrol etmek veya bunların zararlarını önlemek üzere uygulanan ürünlerdir (Özmen vd., 2006). Pestisit; herhangi bir kimyasal, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, anti mikrobik, dezenfektan ya da herhangi bir araç olabilir.

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

Pestisitler genellikle belli bir organizmaya karşı kullanılmaktadır. İdeal durum, pestisitlerin yalnızca hedef alınan organizmayı zehirleyip diğerlerine zarar vermemesidir. Gerçekten de seçiciliği yüksek maddeler, belli bir derişimde

istenmeyen canlıyı öldürürken diğer hayvan ve bitkileri fazla etkilememektedir. Yine de tam bir seçicilik mümkün değildir.

Pestisitlerin neden olduğu problemleri şöyle sıralamak mümkündür.

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

2- Toprak mikroorganizmalarının kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olurlar.

3- Pestisitler topraktan süzülerek yeraltı sularına veya buharlaşma ile atmosfere karışabilirler.

4- Geniş spektrumlu pestisitler yalnız zararlıyı ve hastalık etmeni olan bazı mikroorganizmalara değil, aynı zamanda amaç dışındaki canlılara örneğin hayvanlara da zararlı etkilerde bulunmaktadır.

5- Pestisitlerin tarımda sürekli olarak kullanılması zararlıda genetik direnç unsurunun oluşmasına neden olmaktadır.

6- Bazı pestisitlerin eser miktarlardaki dozları bile vücutta kalıcı zararlı etkiler meydana getirebilmekte karaciğer ve böbrekleri dejenere edebilmekte veya kanser yapıcı özelliğe sahip olabilmektedirler.

7- Tesiri kalıcı bazı pestisitlerin çok yüksek hareket kabiliyeti nedeniyle kirlenme bütün dünyaya yayılabilmektedir.

8- Pestisitler ekosistemin yapısını ve tür dağılımını değiştirerek ve besin zincirleri arasındaki normal dengeyi bozarak ekosistemi tehdit ederler.

İdeal bir pestisit;

- ✓ İstenmeyen zararlıyı kontrol edebilmeli,
- ✓ Hedef alınmayan canlıya zarar vermemeli, seçici olmalı,
- ✓ Uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmeli,
- ✓ Uygulama alanında kalabilmeli,
- ✓ Çevrede birikme potansiyeli olmamalı,
- ✓ Biyolojik olarak aktif olmalı,

- ✓ Etkili olmalı
- ✓ Kullanıcılar açısından güvenilir olmalıdır.

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

3.7.1. Pestisit tarihçesi

İnsanların pestisitleri tanımları yıllar öncesine uzanmaktadır. M.Ö. 1200 yılında kutsal sayılan bazı tuzların, fethedilen yerlerin küllerinin herbisit olarak kullanıldığı, M.Ö. 1000 yılında kükürdün insektisit ve fungusit özelliğinin keşfedildiği, M.Ö.100 yılında Hellebore (Helleborus niger Helleborus orientalis ve Veratrum album) adlı bitkilerin fare, sıçan ve böceklerin kontrolü için kullanıldığı bilinmektedir. Arsenik M.S. 900 yılında Çinliler tarafından böceklere karşı, mineral yağ M.S. 1300 yılında develerde uyuz hastalığına karşı kullanılmıştır. Tütün ekstraktlarının M.S. 1690'da temas insektisiti olarak, dumanlarının ise M.S. 1773'de fumigant olarak kullanıldığı literatürde yer almaktadır. Tabii kaynaklı organik ve inorganik maddelerin bitki koruma alanında çeşitli zararlılara karşı kullanılmasına II. dünya savaşı öncesine kadar devam edilmiştir.

Pestisitlere karşı ilk direnç olayı İsveç'te 1946 yılında DDT'ye karşı karasineklerde gözlenmiş; 1948'de ise Aldrin ve Dieldrin'in toprakta en fazla kalıcı özelliği sahip insektisitler olduğu açıklanmıştır. Bilindiği gibi, pestisitlerin tarım ürünlerinde bıraktığı kalıntı (residue), hem ülkelerin dış ticaretleri, hem de insan, hayvan ve çevre sağlığı açısından ayrı bir önem arz etmektedir. Eğer uygulama anında yapılacak araştırmalar ve alınacak tedbirlerle bu kalıntıların insan ve çevreye zarar vermeyecek seviyelerde olmaları kontrol edilebilir ve sağlanabilirse emniyetli bir kullanım gerçekleştirilmiş olacaktır. Nitekim pestisit tolerans listelerinin hazırlanma gereğinden hareketle ilk toleranslar (insan ve hayvan sağlığına zararsız maksimum pestisit kalıntı seviyeleri) 1954 yılında tespit edilmiştir. Bunların yanı sıra kalıcılık, kümülatif karakterlilik, fazla risklilik

konusunda yapılan çalışmaların sonuçları da konunun önemini daha da arttırmıştır. Özellikle 1970 yılında başlayan çevre koruma hareketlerinden sonra bütün dünyada pestisit kullanımının çok daha kontrollü yapıldığı, mevcut etkili maddelerin yeniden emniyetlilik testlerine alındığı ve bu değerlendirmeler sonucunda bazı pestisitlerin çeşitli ülkelerde yasaklandığı, kısıtlandığı veya kontrollü bir şekilde kullanımının yapıldığı bilinmektedir. Bu uygulamalara ışık tutan istenmeyen pestisit özelliklerinden en önemlileri, çevrede kalıcılıklarının fazla oluşu; kendilerinin, dönüşüm ürünlerinin veya içerdikleri gayri safiyetlerin canlılara önemli derecede toksik etkilere sahip olmalarıdır.

Dünyada tarım ürünleri üretimini artırma çabaları yanında, insan ve yasadığı çevrenin de korunması gerçeği daha emniyetli yani insan, hayvan ve çevreye olumsuz etkileri daha az olan pestisitlerin kullanılmak artık kaçınılmaz olmuştur. 1906 yılında çıkarılan “Federal Gıda Yasası” ve 1910’da çıkarılan “Federal İnsektisit Yasası” ile Amerika Birleşik Devletleri bu konuya hassasiyetle yaklaşan ülkelerin başında gelmektedir. 1970 yılında ABD’de kurulan EPA (Environmental Protection Agency) mevcut çalışmaların ışığı altında alkil cıvalıların kullanımdan kaldırılmasını ve ruhsatların iptalini onaylamıştır. Daha sonra DDT’nin bütün kullanımları 1973’te yasaklanmış, Aldrin ve Dieldrin 1975’de (Termisitler hariç), çoğu cıvalılar ise 1976’da kullanımdan kaldırılmıştır.

3.7.2.Pestisitlerin sınıflandırılması

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

3.7.2.1. Formülasyon şekillerine göre

Pestisitler, tarım sektöründe aşağıdaki gibi farklı şekillerde kullanılmaktadır;

- Toz ilaçlar
- Islanabilir toz ilaçlar
- Emülsyon konsantre ilaçlar
- Solüsyon konsantre ilaçlar

- Suda çözünebilir toz ilaçlar
- Yazlık ve kışlık yağlar
- Granüller
- Peletler
- Tabletler
- Toz tohum ilaçları
- Sıvı tohum ilaçları
- Acrosoller
- Zehirli yemler
- Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- Akıcı konsantreler
- Kuru akışkanlar

3.7.2.2. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre

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

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

3.7.2.3. Kullanma şekillerine göre gruplandırma

Pestisitler hedef organizmalara farklı şekillerde uygulanabilmektedir. Bunlara örnek şöyledir;

- Gaz
- Toz
- Püskürtme

3.7.2.4. Kökenlerine göre gruplandırma

Pestisitler kökenlerine göre üçe ayrılırlar. Bu formlar aşağıdaki gibidir;

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

3.7.3. Pestisitlerin çevreye ve insana etkileri

Pestisitlerin başlıca kullanım alanı tarım olmakla birlikte farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini, kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar olmak üzere etkileyen bazı etmenler bulunmaktadır. Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı buharlaşma ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgârlarla taşınarak yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönmekte, bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşmakta ve bunlarda kalıntı ve zehirlenmeye neden olabilmektedir. Toprağa geçen pestisitler, güneş ışınları, bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer

organizmaların etkisiyle yıkıma uğratmakta, su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınarak buradan yine havaya karışmaktadır. Başka bir ifade ile tarım ürünlerini zararlı, hastalık ve yabancı otlardan korumak ve kaliteli ürün elde ederek dünya besin ihtiyacını gidermek amacıyla tarımsal alanlara uygulanan bu pestisitler, kullanıldıkları bölgede zarar oluşturmakla kalmayıp; hava, su, yağış, başka bir canlı ya da cansız varlıkla bulaşma, taşınma gibi birçok yolla doğanın dengeli sirkülasyonu içinde kendine yer edinmekte, ulaşabildiği her noktaya ulaşıp orada izler bırakarak çevreye zarar vermektedir. Çevresel etki, pestisitinin cinsi ve uygulama koşuluna bağlı olarak değişim göstermekle birlikte, pestisitler ve parçalanma ürünleri toksik maddeler içermekte olup, parçalanma ürünlerinden bazıları ana pestisitten daha toksik ve kalıcı olabilmektedir. Aşırı buharlaşabilenler solunan havada kirlilik oluşmasına, kullanım yoğunluğunun aşırı olması da organizmalarda ilaca karşı direnç kazanmaya neden olabilmektedir. Hedef alınan ve alınmayan zararlıların doğal düşmanlarını ve faydalı organizmaları da öldürerek yeni salgınlar oluşmasına neden olmaktadır(Tiryaki ve ark, 2010).

Ek olarak, arılar, kuşlar, balıklar, mikroorganizmalar ve omurgasızlar gibi hedef olmayan organizmalarda ölümler, kuş, balık ve diğer organizmalarda üreme potansiyelinin azalması, ekosistemin yapısının ve türlerinin sayılarının değişmesi gibi uzun dönemli etkiler ortaya çıkabilmektedir (MEB, 2012a).

Pestisitler, havaya püskürtme, sis ve duman makineleri, basınçlı kutulardan bireylerin püskürtmesi uygulama sırasında bir kısmının buharlaşması gibi nedenlerle havaya karışmaktadır. Havadaki toz zerreciklerine tutunan pestisitler parçacıkların büyüklüğüne, dağılan hacme, hava akımının hızına, havanın sıcaklığına ve diğer bazı faktörlere bağlı olarak belirli bir alanda kalmakta ya da başka yerlere taşınabilmektedirler. Ayrıca havada bulunan pestisitler havadaki diğer kimyasallarla birleşerek canlıların ve insanların zarar göreceği başka maddelere dönüşebilmekte ve tehlike boyutunu genişletmektedir (MEB, 2012a). Özellikle rüzgar etkisi ile hiç ilaçlama yapılmayan alanlara dahi taşınabilmektedir.

Bitki ve böceklerin mücadelesinde kullanılan pestisitler kullanıldıkları alandan (evlerden, bitkilerden, tarımsal bölgelerden ve topraktan) yayılma ve akıntı yoluyla suya ulaşmakta ve kirlilik oluşturmaktadır (Tiryaki ve ark, 2010). Yine uygulama sonrasında toprak yüzeyinde kalan pestisitler, yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğer su kaynaklarına (nehir, göl gibi) karışabilmektedir. Eğim, bitki örtüsü, formülasyon, toprak tipi ve yağış miktarı pestisitlerin yeraltı sularına taşınmasında etkilidir. Ayrıca ilaç endüstrisi atıklarının akar veya durgun sulara boşaltılması; uygulama aletlerinin, boş ambalaj kaplarının su kaynaklarında yıkanması, arazi çalışmalarında pestisitlerin sulandırılmalarının ve kaba doldurulmalarının kuyuların yanında yapılması yoluyla da su kaynaklarına bulaşma söz konusu olabilmektedir (MEB, 2012a).

Türkiye’de içme suyu çoğunlukla kuyulardan sağlanmakta olup, yeraltı suyunda pestisit bulunup bulunmaması son derece önem taşımaktadır. Pestisitler toprak alt suyu ve ırmaklara karıştıklarında oradan bitki ve böceklere ulaşmaktadır. Bu yolla besin zincirine giren pestisitler, suda yaşayan omurgasızlarda ve balıklarda kolaylıkla birikme yapmakta, özellikle balıklarda önemli bir yoğunluğa ulaşmakta, bulunduğu bölgede uzun süre değişmeden kalabilmektedir. Yoğun birikme bu balıklarla beslenen canlılarda daha yüksek düzeye ulaşmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda yavru balıkların bazı ilaç türlerine karşı daha hassas olduğu, bazı balık türlerinin ise pestisite karşı direncinin az olması nedeni ile türlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Pestisitlerin içme sularına bulaşması insan, evcil ve yabani hayvan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle pestisitlerin kullanılması mutlaka denetim altında olmalı ve su kütlelerinin denetimi düzenli olarak yapılmalıdır (Altıkat ve ark, 2009; Tiryaki ve ark, 2010; MEB, 2012a).

Toprak insan, hayvan, bitkiler ve mikroorganizmaların varlığını sürdürebildiği bir yaşam zemini. Toprak kirliliği bu açıdan önemli bir sorun teşkil etmekte olup, kirlilik oluşturan başlıca etmenler arasında pestisitler yer almaktadır. Pestisitlerin topraktaki varlığını sürdürmesi toprağa nasıl taşındığına bağlı olmakla birlikte, sızma, buharlaşma, erozyon, bitkilerce alınma vb. yollarla toprağa

bulaştığı bilinmektedir. Pestisitler genellikle doğrudan toprak yüzeyine ve içine, bitki üzerine veya tohum ilaçlaması şeklinde tohumluk üzerine uygulanmakta olup, bitki üzerine atılan ilacın büyük bir kısmı toprağa düşmekte ve toprakta bulunan canlılar tarafından tutulmaktadır. Toprakta bulunan canlılar toprağın fiziksel ve kimyasal yapısını düzenlemektedir. Pestisit uygulaması ile bu yapı zarar görmekte ve topraktaki denge bozulmaktadır. Pestisitler toprak canlıları faaliyetleri sonucunda parçalanarak zararsız formlara dönüşebilmekte, bazı durumlarda ise onların doğaya yararlı faaliyetlerini engellemekte, özellikle verimlilik için önemli olan bazı belirli grupların kısmen veya tamamen yok olmasına sebep olabilmektedir (toprak verimliliğini arttırmada önemli rol oynayan solucanların ölmesine neden olmak gibi). Pestisit etkilediği bitkiler, hayvanlar ve diğer canlılar dengelerinin bozulması ile bazı farklı durumların ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Pestisit bulaşan toprakta yetişen ürünlerde, kalıntı olmakta, kalıntı gıda maddeleriyle insanlara, yemler aracılığıyla da hayvanlara taşınmakta, böylece zehir besin zincirine karışmaktadır (Altıkat ve ark, 2009; MEB, 2012a, MEB, 2012b).

Pestisitlerin insan üzerine olan etkilerinin değerlendirilmesi de zor olmaktadır. Pestisitlerin insan üzerine etkileri; yaş, cins, ırk, sosyoekonomik durum, beslenme düzeni, sağlığın durumu, etkilenim süresinin uzunluğu ve biçimine göre önemli ölçüde değişim göstermektedir. Genel olarak pestisitlerin sağlık üzerinde akut ve kronik etkileri bulunmaktadır. Akut etkiler ağız, solunum ve deri yoluyla vücuda girerek kendini hemen göstermekte iken, kronik etkiler, kanser, doğum anormallikleri, sinir sistemi zararları (nörotoksisite ve nörodavranışsal bozukluklar) ve uzun dönemde oluşan yan etkilere neden olmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Pestisit kalıntılarını ihtiva eden bitkisel veya hayvansal ürünleri yemek suretiyle meydana gelen zehirlenmeler ise “Sekonder Toksik Etkiler” olarak bilinmektedir. Bunlara genelde “ kronik zehirlenmeler” adı da verilmektedir. Kronik etkide belirli bir sürede düşük dozdaki ilacın çevreden, gıdadan ve sudan alınmasıyla kronik etki yıllar sonra ortaya çıkabilmektedir (Çağdar 2014, Lozowicka 2015). Pestisitler kullanan kişi tarafından bilinçsiz ve dikkatsiz kullanım nedeni ile etki de bulunabileceği gibi, hava, su, toprak ve en önemli etken olarak gıdada bulunan kalıntılar yoluyla da insana

ulaşabilmektedir. Pestisitlerin canlılar üzerine etkileri anne karnında başlamakta olup, ilaçlar plesanta yoluyla fetüse geçmekte, bunun sonucu olarak da düşükler, perpigmente, hiperkeratatik çocuk doğumları görülebilmektedir. Aynı zamanda fetüse bulaşan pestisit, buradan sinir sistemi, göz ve karaciğere ulaşabilmektedir. Pestisitlerden bir bölümü (Organofosfatlı ve karbamatlı insektisitler) de etkilerini doğrudan doğruya periferik ve merkezi sinir sistemi üzerinde göstererek organizmanın yaşamını tehdit etmektedir. Yine pestisitler kanda bulunan eritrosit ve lökositlere zarar verebilmektedir. Yapılan incelemeler neticesinde, pestisitlerin asetilkolinesteraz enzimini inhibe ettiği ve alt beyin kökünde solunum kontrol merkezlerinin baskılanması ile canlılığın ölümüne neden olduğu, TCA enzimlerini (malat dehidrogenaz, süksinat dehidrogenaz) inaktive ettiği, karaciğer ve kas bozulmalarına neden olduğu saptanmıştır (Çömelekoğlu ve Mazmancı, 2000).

Pestisit kullanımı çağımız tarımında verim açısından önemli bir unsurdur. Ancak bulunduğumuz çevrenin sürdürülebilirliğinin sağlanması da bir kadar önem taşımaktadır. Bu nedenle çevre sorunlarını minimize etmek ya da yok etmek amacıyla, pestisitlerin sınır miktar gibi oranlarla kullanımının mümkün olabileceğine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Halbuki, doğanın şaşmaz sirkülasyon dengesi içinde bu maddelerin, oldukları yerde sabitçe kalmadığı; etkileşim, birleşim ve birikme yoluyla yoğunluğunu attırdığı, hatta daha tehlikeli yapılara dönüşebildiği için, sınır miktar uygulamalarının dahi zararsız olamayacağını söylemek mümkündür.

3.7.4. Araştırma kapsamında incelenen pestisitler için kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri değerleri

Bitkisel ve hayvansal ürünlerin içinde veya üzerinde yasal olarak bulunmasına izin verilen pestisit kalıntılarının miktarına maksimum kalıntı limiti denilmektedir. Birimi mg/kg (ppm) 'dir. Maksimum kalıntı miktarları, pestisitlerin toksikolojik özelliklerine, bulunduğu ürünün yetiştirme şekline, mücadele metotlarına, ilaçlama sayısına, hasat edilen ürünü tüketen kitlenin

beslenme alışkanlıklarına, çevre şartlarına ve çevre şartlarına bağlı olarak ürünün gelişme süresine göre ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir.

Araştırma kapsamında incelenen pestisitler için Türkiye Cumhuriyeti Tarım Bakanlığı'nın belirlediği elma için kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri değerleri Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne göre çizelge 3.2'de verilmiştir;

Çizelge 3.2. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne göre elma için kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri değerleri

Aktif Madde	MRL'nin Uygulanacağı Ürün ve Ürün Grupları	MRL (mg/kg)
Carbendazim	Elma	0,2
Thiacloprid	Elma	0,3

Gıda ürünlerinde pestisitlerin ne oranda kullanılacağı, Türk Gıda Kodeksi değerlerine göre belirlenmekte, tüketilen gıdaların tebliğde belirlenen pestisit kalıntı değerlerini aşmaması gerekmektedir. Yasal olarak bulunmasına izin verilen MRL değeri üzerinde pestisit kalıntısı tespit edildiğinde gıda maddeleri sağlığa zararlı olarak kabul edilmekte ve tüketimine izin verilmemektedir.

Bu çalışma ile meyve suyu sektöründe önemli dilime sahip elma suyu üretiminde kullanılan hammadde olan elmada, bölgeye göre yaygın olarak tespit edilen carbendazim ve thiacloprid etken maddesi içeren elma suyundan aktif karbon ile giderilmesi amaçlanmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Nar Kabuğu

Nar kabuğu nar suyu üretiminin değerli bir atığı olup meyvenin toplam ağırlığının %26-30 unu oluşturmaktadır. Günümüzde ticari aktif karbonların maliyetinin fazla olması, organik, kolay temin edilebilen, sağlığa zararsız ve maliyet açısından oldukça ekonomik olan tarımsal atıklardan aktif karbon üretmeye yönelmiştir.

Çalışmalarda kullanılan nar kabuğu posası Eğirdir yöresinde yer alan Asya Meyve Suyu Fabrikasından temin edilmiştir. Nar Posası çalışmada kullanılmadan önce oda sıcaklığında tamamen kurumaya bırakılmıştır.

Ay ve ark.'nın (2012) yaptığı çalışmada nar kabuğunda amino, karboksilik, hidroksil ve karbonil fonksiyonel gruplarının bulunduğunu ve elementel analizinde ise karbon, hidrojen, azot ve kükürtün kimyasal bileşiminin sırasıyla %43.94, %4.73, %1.23 ve % 0.55 bulunduğunu tespit etmişlerdir.

4.2. Elma Suyu

Bu tezin deneysel çalışmalarında elma suyunda bulunan bazı pestisitlerin aktif karbon ile giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla kullanılan elma suyu Isparta ilinin Eğirdir ilçesinde yer alan ASYA Meyve Suyu ve Gıda San. A.Ş. unvanlı meyve suyu fabrikasından alınan, 15EK19 parti numaralı temiz, pestisitsiz üründür. Fabrikada üretimden çıkan elma suları 70 bx (brix) değerindedir. Deneysel çalışmalarda kullanmak üzere bu parti numaralı üründen alınan meyve suyu konsantresi 12 bx (brix) değerine seyreltilerek çalışmalarda kullanılmıştır. Elma suyunun doğal pH aralığı ise asitliğe bağlı olmak üzere 3,2 - 3,5 arası olması gerekmektedir.

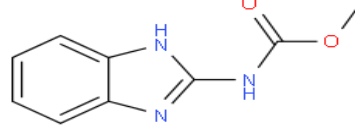
Analiz çalışmalarında kullanmak üzere seçtiğimiz bu parti numaralı elma suyunun pH değeri ise 3.78 olarak pH metre aracılığı ile ölçülmüştür.

4.3. Carbendazim

Formül: C₉H₉N₃O₂

Molar kütle: 191,187 g/mol

IUPAC name: methyl *N*-(1*H*-benzimidazol-2-yl)carbamate



Şekil 4.1. Carbendazim molekül yapısı

(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carbendazim#section=Structures>, erişim tarihi 24/07/2019)

Sistemik bir fungusit olan Carbendazim (C₉H₉N₃O₂) aktif maddesini tek başına veya karışım halinde içeren bitki koruma ürünleri ülkemizde meyvelerde, sebzelerde ve hububatta bazı hastalıklara karşı ruhsatlı bulunmaktadır.

AB'de kullanımı daha önce sonlandırılan, ülkemizde de 01/01/2018 tarihi itibarı ile Carbendazim (C₉H₉N₃O₂) aktif maddesini içeren bitki koruma ürünlerinin kullanımı aşağıda yer alan nedenler dolayısı ile sonlandırılmıştır.

1-Dünyada Carbendazim aktif maddesinin toksisitesi ile ilgili yapılan çalışmalarda, önerilen kullanım miktarının aşılması halinde elde edilen bulgularla ortaya çıkan toksikolojik riskler; üremeye olumsuz etkileri, dişi üreme sisteminde/infertilite/epididimal ağırlığında problemler, germ hücrelerinde toksisite, endokrin bozucu, genotoksisite, karaciğerde tümör oluşumu, değişik sinir hücrelerinde toksisite ve embriyo toksisitesi olarak bildirilmiş olması,

2-Ekotoksikoloji konusu ile ilgili çalışmalarda, su kaynaklarına olan güvenli bölge mesafesinin yeterli olmaması ve artropotlara (eklem bacaklılar) karşı toksik etkileriyle ilgili raporlar bulunması,

3-Tarımsal ürün ve gıda analizlerinde Carbendazim aktif madde kalıntısının, kalıntı tanımına göre Carbendazim + Benomyl toplamı olarak analiz edilmesi ve raporlanması,

4-Analiz sırasında Carbendazim ve Benomyl aktif maddelerinin birbirine dönüşmesinden dolayı, tespit edilen kalıntının hangi aktif maddeden geldiğinin ayırt edilememesi,

5-Benomyl aktif maddesini içeren bitki koruma ürünlerinin ülkemizde imalatının ve fiili ithalatının 30 Haziran 2010, kullanımının ise 31 Ağustos 2011 tarihi itibarıyla sonlandırılmış olması,

6-Carbendazim aktif maddesi ve içinde bulunan AE F037197 safsızlığı (toksikolojik olarak önem arz eden) için toksikolojik ve ekotoksikolojik bilgilerin yetersiz olması, akıbeti ve davranışı ile ilgili güncel bilgilerin ve kuşlara uzun dönem risklerini içeren bilgilerin bulunmaması vb. nedenler belirtilerek Avrupa Birliği (AB)'de kullanımı devam eden aktif maddeler arasından çıkarılmış olması,

7-Carbendazim aktif maddesinden kaynaklanan Avrupa Birliği Gıda ve Yemlerde Hızlı Alarm Sistemi (RASFF)'nden ülkemizde bildirimlerin yapılmış olması,

8-Ülkemizde Carbendazim aktif maddesini içeren bitki koruma ürünlerinin ruhsatlı olduğu zararlı organizmalar için alternatif bitki koruma ürünlerinin ruhsatlı bulunması,

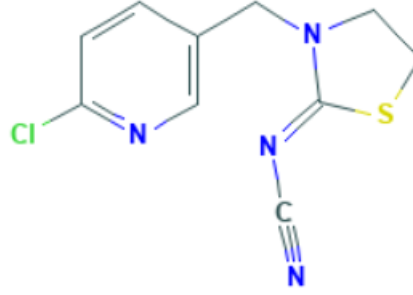
9- Meyve suyu üreticilerinin talebi üzerine, kullanımı sonlandırılmıştır.

4.4. Thiacloprid

Formül: C₁₀H₉ClN₄S

Molar kütle: 252,72 g/mol

IUPAC Name: [3-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]-1,3-thiazolidin-2-ylidene]cyanamide



Şekil 4.2.Thiaclopridin kimyasal Yapısı

(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiacloprid>, erişim tarihi 24/07/2019)

Thiacloprid, neonikotinoid bileşenler sınıfına ait dünya çapında yaygın olarak kullanılan bir pestisitdir [4]. Tarımsal zararlıların mücadelesinde kullanılan insektisitlerin başında neonikotinoidler gelmektedir (Jeschke ve ark, 2011). Bu insektisitler 120'den fazla ülkede ticari olarak kullanılmakta ve dünya pazarının yaklaşık üçte birini oluşturmaktadır (Simon-Delso ve ark., 2015). Sistemik yapıya sahip olan neonicotinoidler suda çözünerek bitki tarafından alınır ve hedef dışı organizmalar tarafından tüketilir. Thiacloprid etki mekanizması ise nikotinic asetilkolin reseptörlerini uyararak böceğin sinir sisteminin bozulmasını içerir.

Bu denli tehlikeleri bilinen carbendazim ve thiacloprid isimli tarım ilaçlarının bulunduğu meyve sularında zararlı etkilerinin azaltılması için pestisitlerin meyve sularından elime edilmesi için çalışmalara yönelinmiştir.

4.5. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

- LCMS-MS
- Kül Fırını
- Etüv
- Hassas Terazı
- Ph Metre
- Vorteks
- Manyetik Karıştırıcı
- Saf Su Cihazı
- Santrifüj
- Elek

4.6. Nar Posasından Aktif Karbon Eldesi

4.6.1. Fiziksel aktivasyon

Ortam sıcaklığında tamamen kurutulmuş nar posası çelik bir kapsül içine yerleştirilerek ortamdan oksijenin uzaklaştırılması için bol miktarda azot gazı kapsülün içine verildi. Ağzı hemen kapatılan kapsül kül fırınına piroliz edilmek için bırakıldı. Aktif karbonun pirolizi sırasında 3 farklı sıcaklık artış oranı literatür çalışmalarından belirlenmiş olup, bu oranlarda kül fırını 250 °C, 400 °C ve 700 °C sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır (başlangıç sıcaklığı 100 °C dir). Öncelikle kuruyan posa 250 °C de 1 saat azot fırınında yanmaya bırakıldı. Tam yanma gözlenmeyen posa 400 °C de 1 saat yakılmak üzere tekrar fırına alındı. Tam yanma gözlenmeyen posa 700C °C de 1 saat yakılmak üzere kül fırınına alındı ve bu süre sonunda tam yanma gerçekleştiği gözlemlendi. Yanma işleminden sonra aktif karbon numunesi boyutlarının homojen hale gelmesi için öğütücü robot ile öğütölüp biyomas 125 mikron gözenek çapına sahip elekten elenerek elenmiştir. Numuneler özellikle ortam neminden etkilenmesin diye adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabilecek kadar desikatörde bekletildi.

4.6.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılmak üzere;

- %20'lik $ZnCl_2$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiyi hazırlamak için 50 g $ZnCl_2$ ve 200 ml saf su balon joje içerisinde karıştırılmıştır. Çözeltinin homojen olması için çinkoklorür tamamen çözülene kadar çalkalama işlemine devam edilmiştir.
- Ağırlıkça %20'lik $AlCl_3$ çözeltisi hazırlamak için ise, 50 g Alimünyumklorür ile 200 mL saf su, daha önce olduğu gibi balon joje içerisine konulmuştur. Diğer çözeltiler gibi Alimünyumklorür çözeltisi de homojen olana kadar karıştırılmış ve çözeltinin içerisindeki Alimünyumklorür tamamen çözülmüştür.
- Son olarak, %20'lik Potasyumhidroksit KOH çözeltisi hazırlamak için, öncelikle, 50 g KOH ile 200 ml saf su ile karıştırılmıştır. Çözelti içerisindeki Potasyumhidroksit tamamen çözünüp, çözelti homojen olana kadar çalkalanmaya devam edilmiştir.

Elde edilen çözeltilere 20 g öğütülmüş numune eklenerek 400rpm de, oda sıcaklığında, 24 saat karıştırıldıktan sonra süzgeç kağıtlarından süzülerek suyu uzaklaştırıldı ve kurumaya bırakılmıştır. Numune kuruduktan sonra 700 °C de 30 dk piroliz edilmiştir. Piroliz edilen numuneler %5'lik HCl asit çözeltisi ve ardından saf su ile yıkanarak safsızlıklarından arındırılmıştır. Yıkanan numuneler kurutulup öğütüldükten sonra kullanılabilecek kadar desikatörde bekletildi.

4.7. Carbendazim Ve Thiacloprid Pestisitli Elma Suyu Çözeltilerinin Hazırlanması

Pestisit olarak 50 ppb, 100 ppb ve 250 ppb derişimlerinde Carbendazim ve Thiacloprid etken maddeleri karışım olarak hazırlanmıştır.

1000 ppm standart, 1'e 200 oranında seyreltilerek 5 ppm lik standart haline getirildi.

5 ppm = 5000 ppb

250 ppb' lik pestisitli meyve suyu elde etmek için 2,5 ml 5000 ppb'lik standart çözeltisinden alınarak 50ml meyve suyuna tamamlandı. Aynı formülasyonla 100 ppb'lik ve 50 ppb'lik pestisitli meyve suyu çözeltileri hazırlandı.

Meyve suyuna yapılan farklı derişimlerdeki pestisit ilavesinden sonra farklı miktarlarda aktif karbon eklenmiştir. Farklı karıştırma süreleri boyunca muamelesi sağlandıktan sonra meyve suyu numunesi AOAC 2007 Pestisit Analiz Yöntemi ile Quetchers kit kullanılarak LCMS-MS cihazında analiz edilmiştir.

4.8. Elma Suyunda Pestisit Tayini İçin Yapılan Deneysel Analizler

Numune ekstraksiyonu için AOAC 2007 Pestisit Analiz Yöntemi ile QUECHERS katı-sıvı ekstraksiyon kitleri kullanılmıştır.

Çalışma Shimadzu marka LCMS-MS 8030 cihazıyla yapılmıştır.

15 g numune 50 ml lik teflon santrifüj tüplerine tartılır. 15 ml asetonitril ve iç standart (TPP, Triphenylphosphate) eklenerek 1 dakika süresince çalkalanır. Tampon tuzları ilave edilerek 1 dakika daha karıştırılır.

Faz ayrımının gerçekleşmesi için numune 5 dakika 4000 rpm hızda santrifüj yapılır. Santrifüj sonrası oluşan üst faz dspe tüpüne alınır ve 1 dakika süresince çalkalanır. Faz ayrımının gerçekleşmesi için yine 5 dakika santrifüj yapılır. Üst fazdan 1 ml numune örnek vialine alınır. Hazırlanan numune vialeri LC-MSMS cihazının vial haznesine yerleştirilerek analiz süresi başlatılır.

4.9. Aktif Karbonun Yüzey Karakterizasyonu

Yüzey alanı ve gözeneklilik pek çok doğal ve yeni sentezlenmiş bileşiklerin yapısal ve şekilsel niteliği hakkında bilgi vererek potansiyel kullanım alanları konusunda değerlendirme yapılmasına imkan verir.

Ham nar kabuğundan elde edilen aktif karbonun yüzey karakterizasyonu için BET yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ölçümleri, Hacettepe Üniversitesi, İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜNİTEK) 'nde Micromeritics marka, Tristar II model BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Micromeritics TriStar II PLUS hem araştırma-geliştirme (Ar-Ge) hem de kalite kontrol süreçlerinde kullanıma uygun, en gelişmiş BET yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu analiz cihazlarından biridir. Paslanmaz çelikten imal edilen, dayanıklı ve tek bir parçadan oluşan analiz manifoldu korozyona neden olabilecek gazlarla çalışmaya uygun olup yüksek hassasiyette gaz yönetimi için tasarlanmıştır. Geliştirilen dewar sistemi 40 saatten fazla sıcaklık kontrolü sağlamaya uygundur. Patentli "microactive yazılımı" kullanıcıya tanımlı izoterm verilerini değerlendirme imkanı sunarken yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı sonuçlarını elde etmek ve yorumlamak için gereken süreyi azaltmaktadır. Cihaz, malzeme yüzey özelliklerinden yüzey alanı ve gözeneklilik (mikroporöz < 2 nm ; mezoporöz 2-50 nm ; makroporöz > 50 nm) hakkında nicel olarak bilgi veren bir sistemdir. BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada fabrikasyon atığı olan nar posalarının değerlendirilerek aktif karbon haline getirilmesi ve kimyasal aktivasyon ile muamele edilen bu aktif karbonun meyve suyuna ilave edilen pestisit ne derece elimine ededeğini saptamak amaçlanmıştır.

Çalışma beş baŐlık altında ele alınabilir;

- 1) Nar posasından aktif karbon eldesi
- 2) Nar posasından elde edilmiş aktif karbonun fiziksel aktivasyonu
- 3) Nar posasından elde edilmiş aktif karbonun $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve KOH ile kimyasal aktivasyonu
- 4) Pestisit muhteve içeren elma suyundan fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile muamele edilmiş aktif karbonlar ile pestisitlerin adsorpsiyonu
- 5) Aktif karbonun kimyasal muamele öncesi ve sonra IR spektrumlarının ve yüzey alanlarının ölçülerek karşılaştırılması

Bu kapsamda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar ve değerlendirmeler bu bölümde anlatılmaya çalışılmıştır.

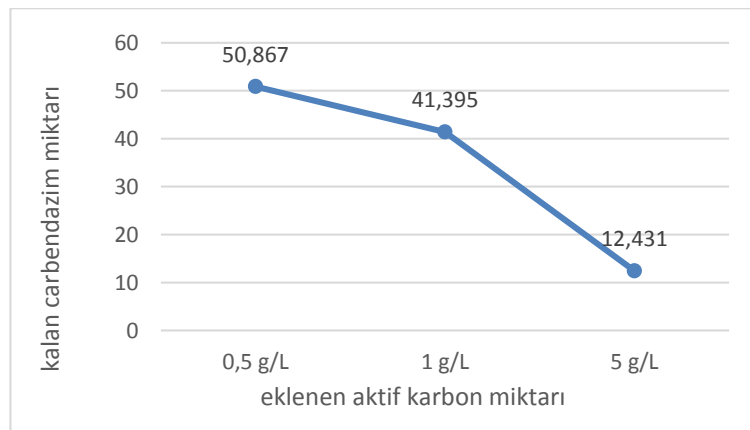
5.1. Kimyasal Aktivasyon ncesi Adsorpsiyon alıŐmaları

ÇalıŐmamızın ilk adsorpsiyon adımımda, 700  C de ham nar kabuğundan üretilen aktif karbonu, 100 ppb lik deriŐime sahip Carbendazim ve Thiacloprid etken maddelerini ihtiva eden elma suyuna farklı miktarlarda ekleyerek ve farklı karıştırma sürelerinde muamele ettikten sonra yapılan analizler sonrası elde edilen sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir;

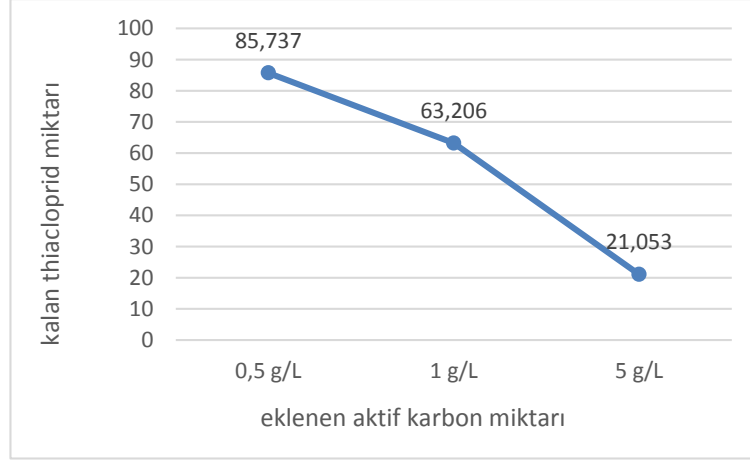
Çizelge 5.1. Kimyasal aktivasyon öncesi adsorpsiyon analiz sonuçları

Karıştırma Süresi (dk)	Aktif Karbon Miktarı (g/L)	100 ppb mix	
		Carbendazim	Thiacloprid
5 dk.	0,5 g/L	50,867	85,737
	1 g/L	41,395	63,206
	5 g/L	12,431	21,053
20 dk.	0,5 g/L	48,265	79,758
	1 g/L	35,549	48,353
	5 g/L	11,383	20,364
60 dk.	0,5 g/L	48,116	79,46
	1 g/L	36,964	46,62
	5 g/L	10,093	19,974

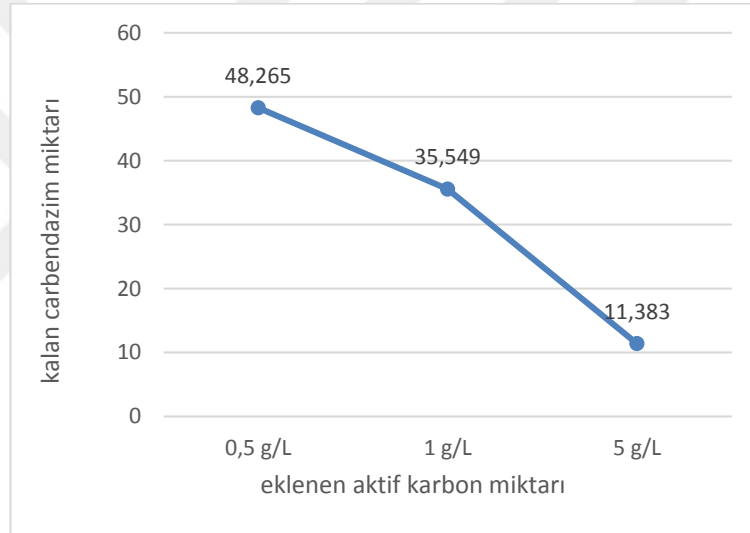
Çizelge 5.1'e bakıldığında, pestisitli meyve suyuna eklenen aktif karbon miktarı sabit tutularak karıştırma süresini sırasıyla 5 dk, 20 dk ve 60 dk olarak belirlediğimizde, zaman ilerledikçe pestisit gideriminin yavaş şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. Aşağıda yer alan Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'te görüldüğü gibi 60 dakika sonunda aktif karbon doyuma ulaşmıştır ve yukarıda da yer alan sonuçlara göre Carbendazim ve Thiacloprid etken maddelerinin derişimlerinde büyük bir azalma olduğu gözlemlenememiştir. Fakat eklenen aktif karbon miktarı arttıkça etken maddelerinin meyve suyu içerisinde aktif karbon tarafından emiliminin %90'lara ulaşan verimde gerçekleştiğini ve verim olarak aktif karbonun carbendazimi daha iyi tuttuğunu anlayabiliriz.



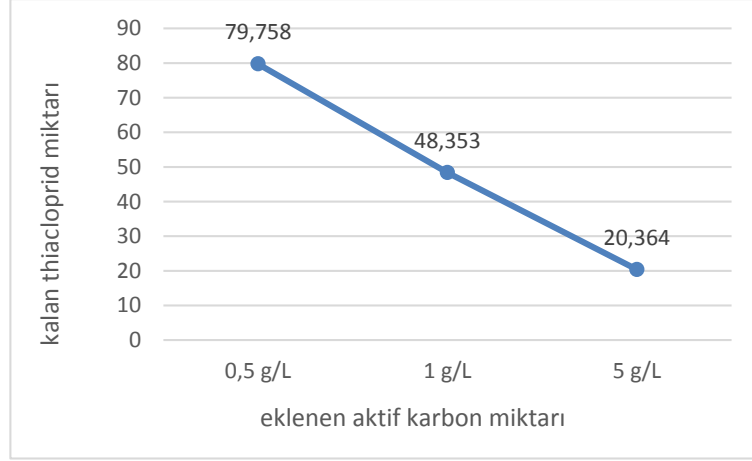
Şekil 5.1. 100 ppb pestisit karışımının 5 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan carbendazim - eklenen AC miktar grafiği



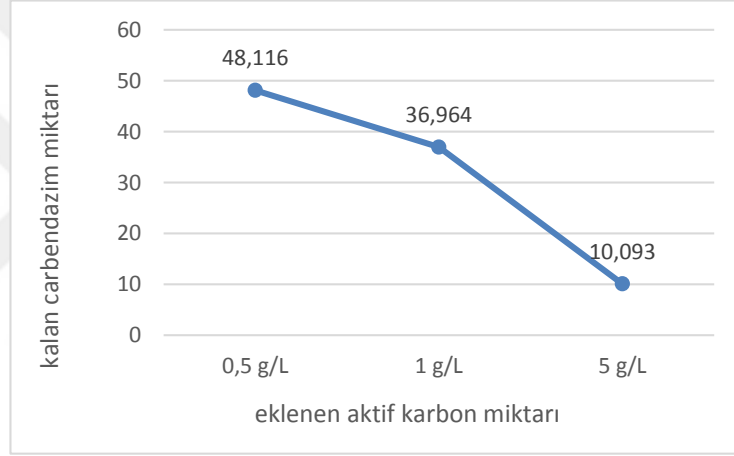
Şekil 5.2. 100 ppb pestisit karışımının 5 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan thiacloprid - eklenen AC miktar grafiği



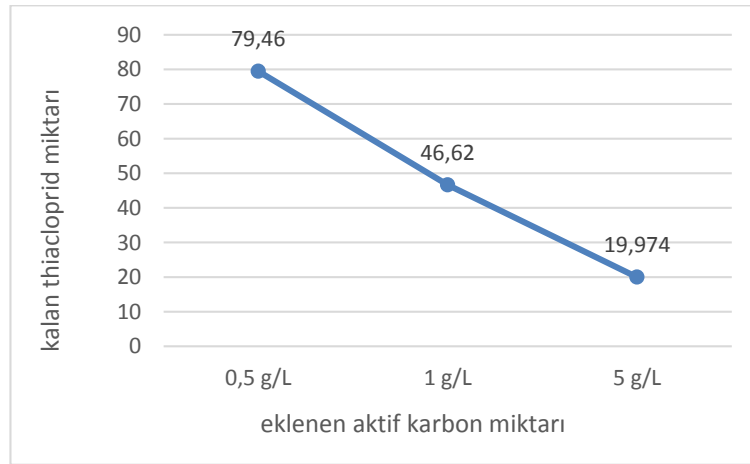
Şekil 5.3. 100 ppb pestisit karışımının 30 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan carbendazim - eklenen AC miktar grafiği



Şekil 5.4. 100 ppb pestisit karışımının 30dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan thiacloprid - eklenen AC miktar grafiği



Şekil 5.5. 100 ppb pestisit karışımının 60 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan carbendazim - eklenen AC miktar grafiği



Şekil 5.6. 100 ppb pestisit karışımının 60 dk boyunca aktif karbon ile muamelesinde kalan thiacloprid - eklenen AC miktar grafiği

Yukarıdaki grafiklerde elma suyunun, 5 dk, 30 dk ve 60 dk süreleri boyunca sırasıyla 0,5 g/l, 1 g/l ve 5 g/l aktif karbon miktarları ile muamelesinde, temiz parti meyve suyuna ilave edilen 100 ppb'lik carbendazim ve thiacloropid karışımı pestisit miktarındaki değişimi gözlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında fiziksel aktivasyon ile elde edilmiş aktif karbonun carbendazim etken maddesini adsorplama verimi, thiacloropid etken maddesini adsorplama veriminden fazla olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon hızının başlangıçta çok yüksek olması, aktif karbonun öncelikle dış yüzeyinin, yani film tabakasının dolduğuna işaret eder. Dış yüzeyin dolmasından sonra daha yavaş bir şekilde takip eden süreler içerisinde adsorbat iyonlarının gözenek içlerine doğru hareketi söz konusudur. Bu hareket, adsorpsiyon hızını sınırlayıcı basamak olan adsorbat moleküllerinin tanecik içlerine doğru difüzyonu olarak düşünülebilir. Son basamakta ise adsorpsiyonun dengeye ulaştığı basamaktır ve bu aşamada doygunluğa ulaşıldığından, çok daha az adsorbat molekülü adsorplanır. Bu aşamadan sonra sorpsiyon çok yavaş olarak gerçekleşir (Cheung v.d., 2007).

5.2. Kimyasal Aktivasyonla Elde Edilmiş Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyon Çalışmaları

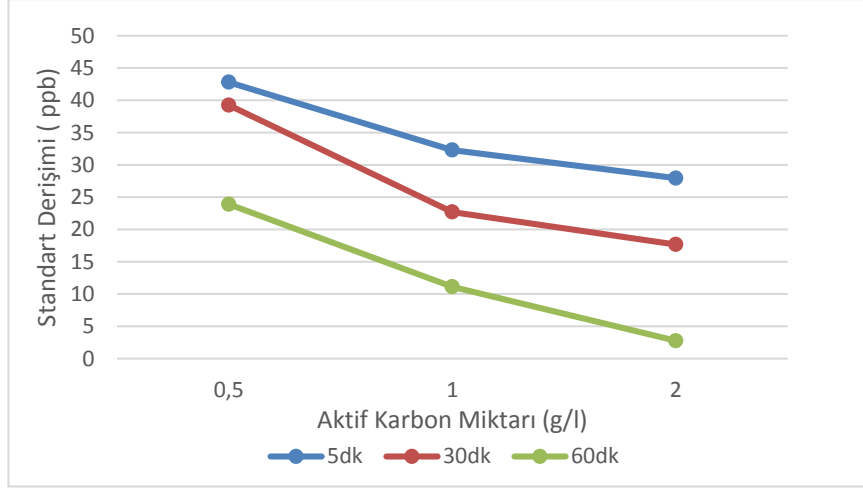
Nar kabuğundan elde edilen aktif karbon $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve KOH kimyasalları ile emdirme işlemine tabi tutularak kimyasal aktivasyon yöntemi gerçekleştirilmiştir.

Emdirme işleminden sonra derişimleri 50 ppb,100 ppb ve 250 ppb olarak değişen pestisitli meyve suyuna 0,5 g/l, 1 g/l ve 2 g/l miktarlarında sırasıyla eklenerek yine eklenen her bir miktar 5 dk, 30 dk ve 60 dk süreleri boyunca karıştırıldıktan sonra pestisit analiz metodu uygulanarak aşağıdaki tabloda yer alan sonuçlar elde edilmiştir.

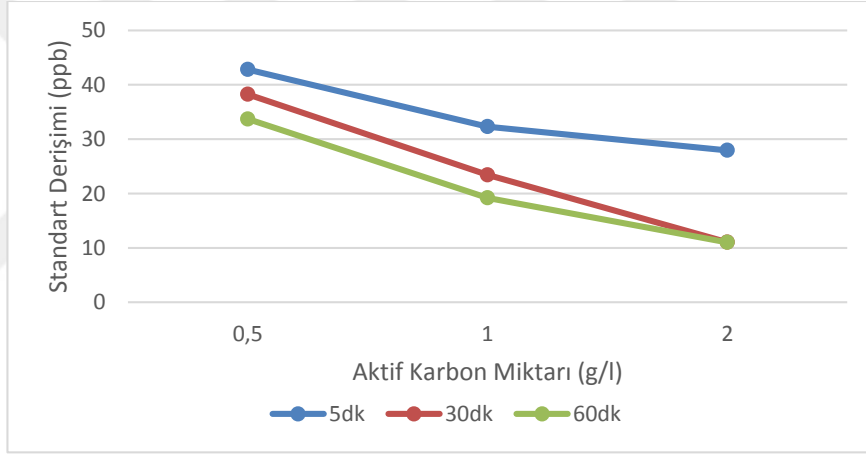
Çizelge 5.2. Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen analiz sonuçları

Standart Derişimi	Karıştırma Hızı	Aktif Karbon Miktarı	ZnCl ₂		AlCl ₃		KOH	
			Carbendazim	Thiacloprid	Carbendazim	Thiacloprid	Carbendazim	Thiacloprid
50ppb	5 dk	0.5g/l	42,793	44,779	46,876	39,966	7,712	40,037
		1g/l	32,286	30,758	37,535	23,62	1,799	10,054
		2g/l	27,939	12,335	21,345	11,425	1,133	8,054
	30 dk	0.5g/l	39,237	30,413	38,228	33,718	6,408	34,063
		1g/l	22,697	19,4	23,416	21,449	1,355	17,036
		2g/l	17,657	9,379	11,042	8,44	0,599	8,075
	60 dk	0.5g/l	23,9	26,947	33,694	40,482	4,626	33,049
		1g/l	11,122	12,899	19,191	38,767	1,005	18,056
		2g/l	2,752	5,765	11,006	15,798	0,405	11,037
100ppb	5 dk	0.5g/l	82,154	87,311	79,641	81,234	15,927	87,138
		1g/l	56,267	58,413	56,224	64,375	3,802	43,054
		2g/l	36,113	22,065	37,191	29,152	2,025	9,029
	30 dk	0.5g/l	57,379	82,201	58,373	79,984	12,807	78,104
		1g/l	20,532	37,221	43,161	42,991	2,885	40,038
		2g/l	10,053	18,287	22,481	23,781	1,657	11,076
	60 dk	0.5g/l	35,494	69,325	57,499	78,2	7,773	77,038
		1g/l	15,811	23,306	31,776	57,044	1,57	32,06
		2g/l	4,241	6,911	18,184	24,301	1,051	10,018
250ppb	5 dk	0.5g/l	145,765	203,914	183,53	219,178	41,419	237,059
		1g/l	78,595	75,993	122,038	179,627	10,356	130,034
		2g/l	51,325	49,826	81,394	92,635	2,772	40,009
	30 dk	0.5g/l	115,986	201,795	154,683	226,966	27,898	170,035
		1g/l	37,53	86,593	109,863	151,431	10,236	60,047
		2g/l	23,594	49,626	73,334	40,536	2,11	23,08
	60 dk	0.5g/l	85,821	185,294	151,913	204,042	20,229	165,01
		1g/l	16,968	72,985	102,77	118,929	8,475	50,032
		2g/l	9,189	36,42	61,491	57,171	1,958	33,05

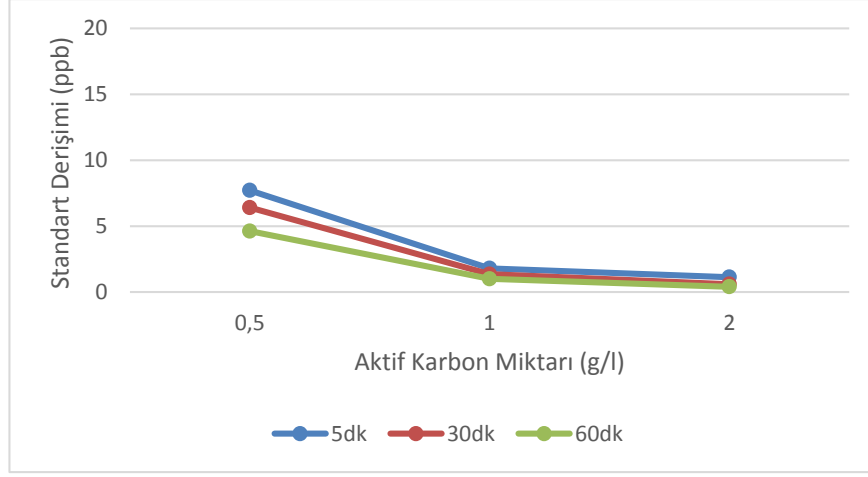
Yukarıda yer alan sonuçlara dayanarak aşağıda yer alan grafikler oluşturulmuştur.



Şekil 5.7. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $ZnCl_2$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan carbendazim miktarı grafiği



Şekil 5.8. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $AlCl_3$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan carbendazim miktarı grafiği

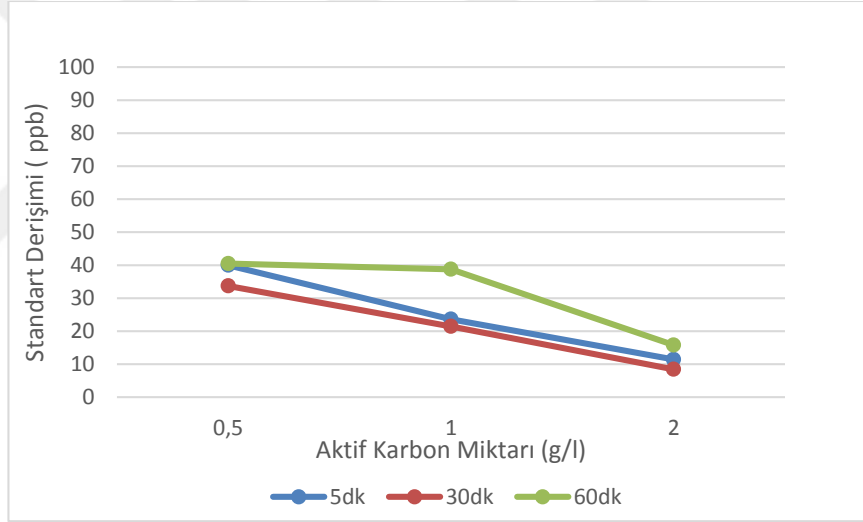


Şekil 5.9. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan carbendazim miktarı grafiği

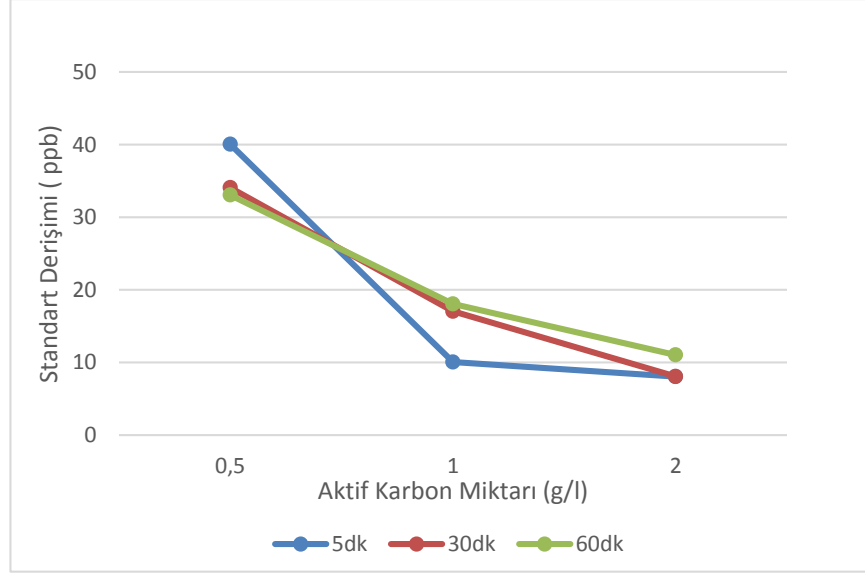
Yukarıdaki üç grafiğe bakıldığında, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve KOH ile muamele edilmiş aktif karbon ilave edilmiş 50 ppb'lik Carbendazim etken maddesi ihtiva eden çözeltinin analiz sonuçlarına göre ilk 5 dakika içinde pestisit tutulmasının büyük oranda gerçekleştiği görülmektedir. Zaman ilerledikçe tutunmanın yavaş bir şekilde gerçekleştiği, 60 dakika sonunda toplam pestisit tutunmasının büyük oranda gerçekleştiği ölçülmüştür. KOH ile muamele edilmiş aktif karbon pestisitli çözeltiye eklendiğinde ilk 5 dk içerisinde adsorpladığı pestisit miktarı, $ZnCl_2$, ve $AlCl_3$ ile muamele edilmiş aktif karbonun pestisitli çözeltiye eklendiğinin ilk 5 dksından daha çok adsorplama yaptığı anlaşılmıştır. Süre ilerledikçe aktif karbonun doygunluğa ulaştığını, pestisiti artık adsorplayamadığı ölçümler sonucu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar Şekil 5.7., 5.8. ve 5.9. deki sonuçlarla tamamen örtüşmektedir.



Şekil 5.10. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen ZnCl₂ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı grafiği

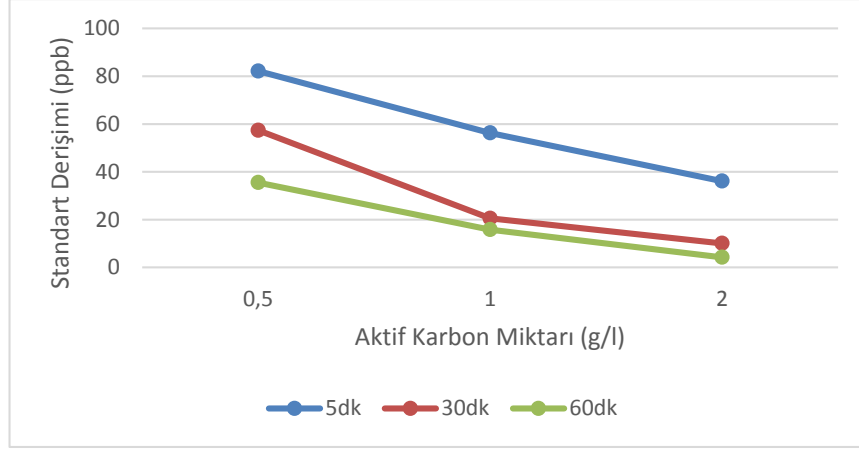


Şekil 5.11. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen AlCl₃ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı grafiği

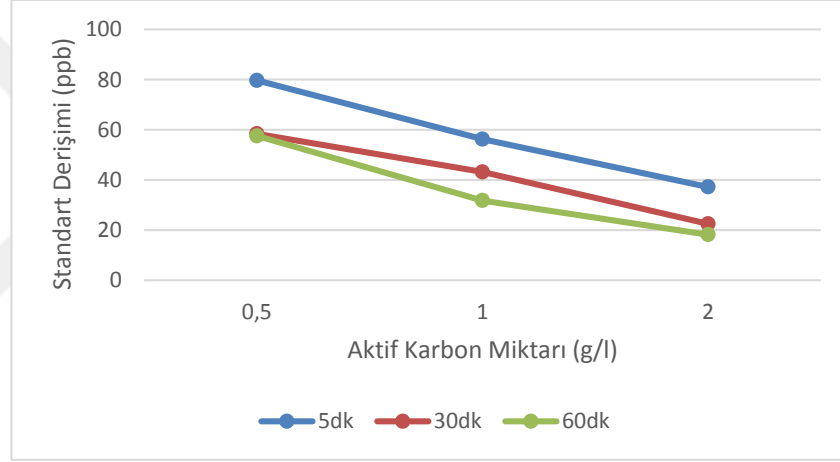


Şekil 5.12. 50 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan thiacloprid miktarı grafiği

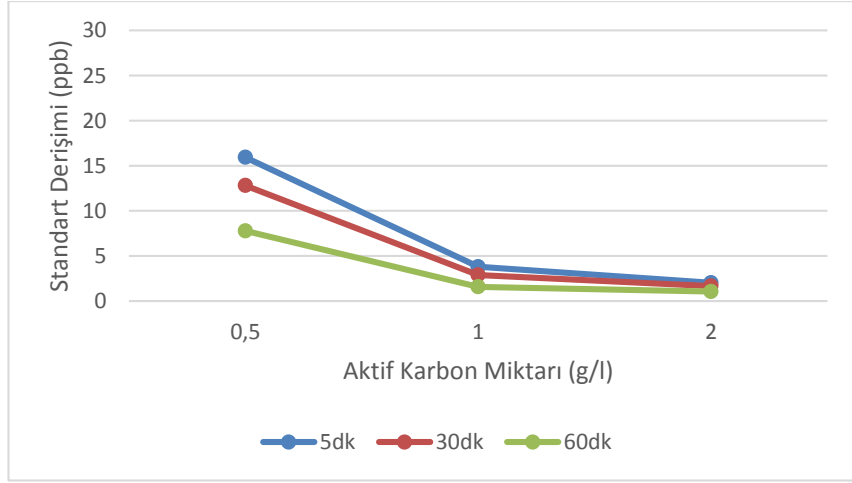
Yukarıda yer alan şekil 5.10. numaralı grafiğe baktığımızda pestisitli çözeltiye $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş aktif karbon miktarına bağlı olarak karıştırma süresi arttıkça aktif karbonun adsorpsiyonunun arttığı ve Thiacloprid etken maddesi 60dk sonunda %90 oranında 2 gr $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş aktif karbon tarafından tutulduğu anlaşılmıştır. Şekil 5.11'de ise $AlCl_3$ ile aktive edilmiş aktif karbonun ilk 5 dk boyunca adsorpsiyon hızının yavaş olduğu eklenen aktif karbon miktarının ve karıştırma süresinin artması ile adsorpsiyonun hızlandığı görülmüştür. Şekil 5.12'ye bakıldığında KOH ile aktive edilmiş aktif karbon tarafından tutunma kapasitesinin diğerlerine göre fazlasıyla yüksek olduğu, ilk 5 dk da neredeyse tamamını adsorbe ettiği görülmüştür.



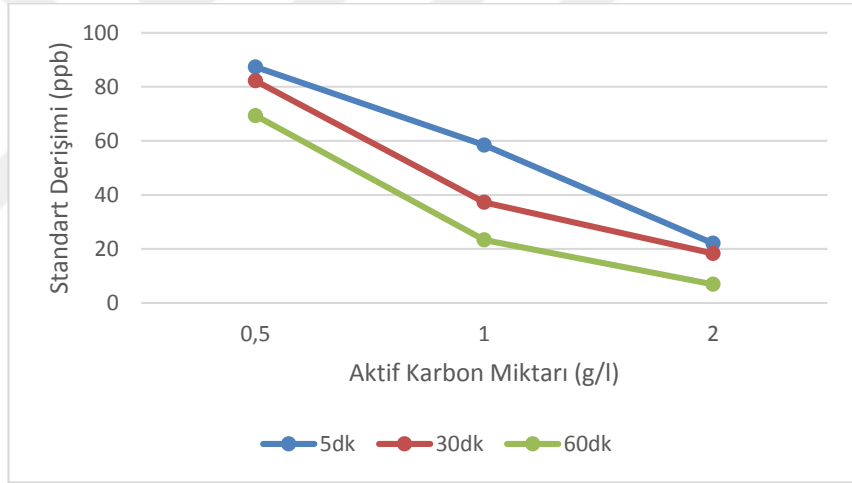
Şekil 5.13. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $ZnCl_2$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan carbendazim miktarı



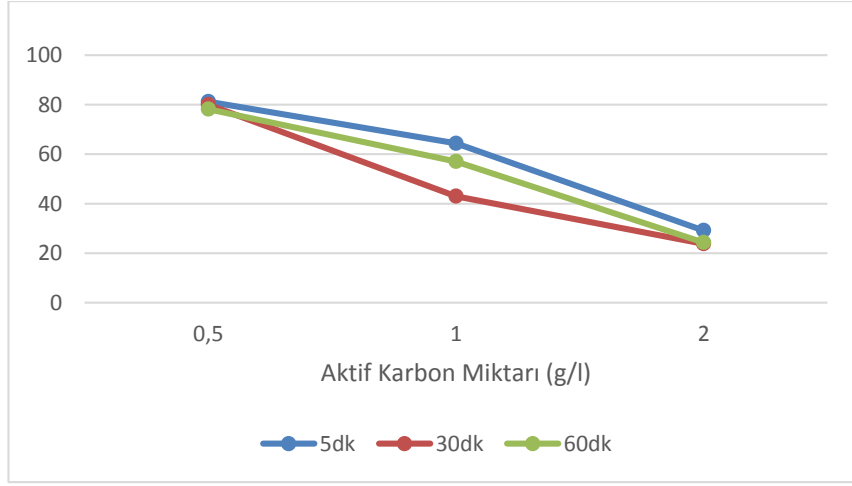
Şekil 5.14. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $AlCl_3$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan carbendazim miktarı



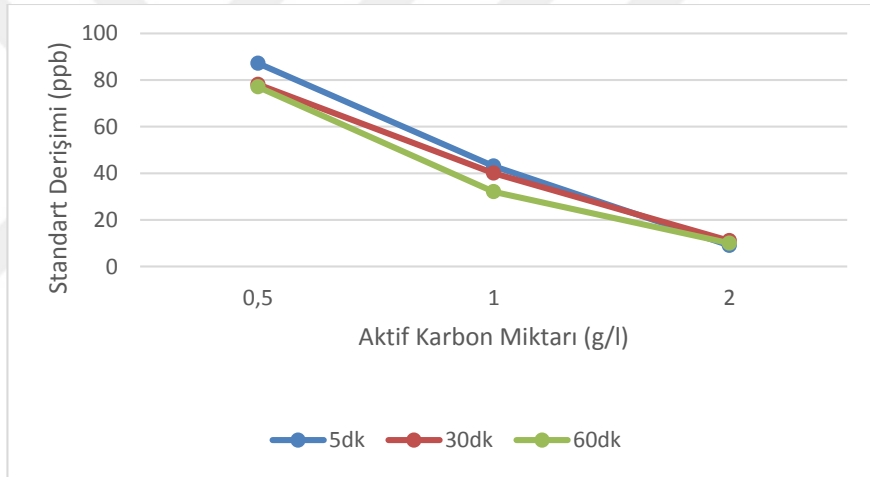
Şekil 5.15. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan carbendazim miktarı



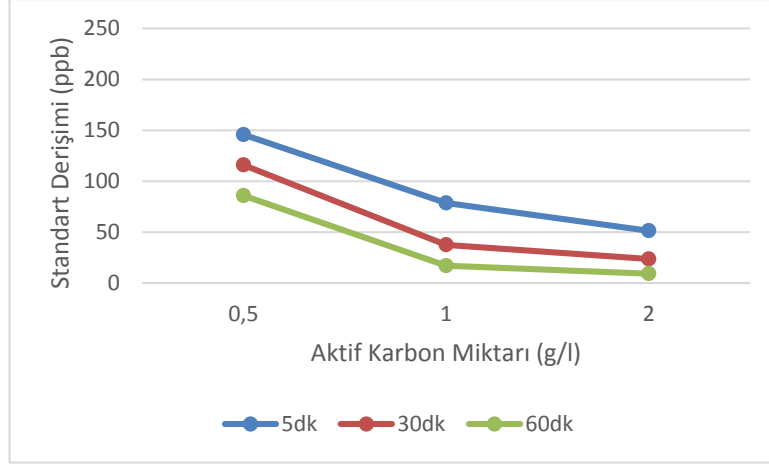
Şekil 5.16. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen ZnCl₂ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözültide kalan thiacloprid miktarı



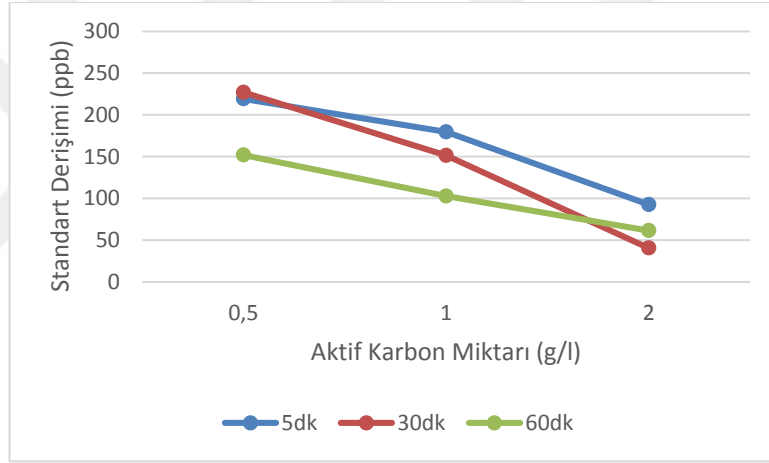
Şekil 5.17. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $AlCl_3$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan thiacloprid miktarı



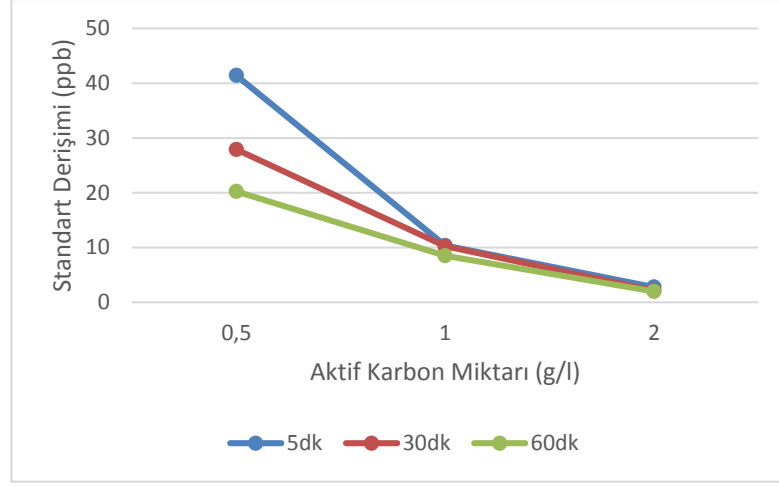
Şekil 5.18. 100 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan thiacloprid miktarı



Şekil 5.19. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $ZnCl_2$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan carbendazim miktarı



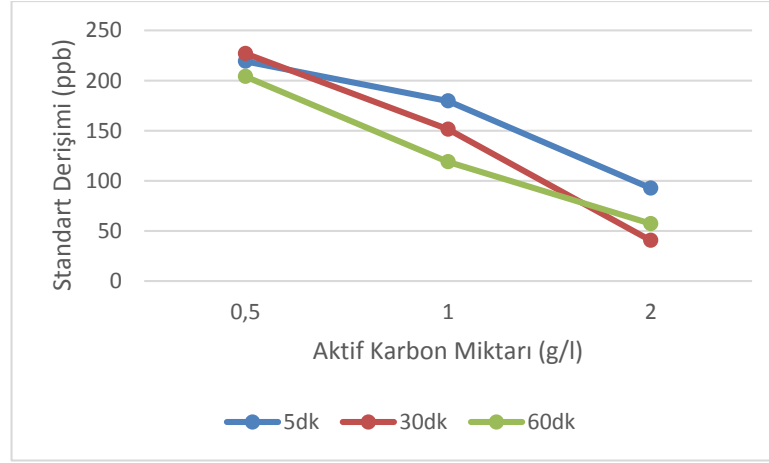
Şekil 5.20. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $AlCl_3$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan carbendazim miktarı



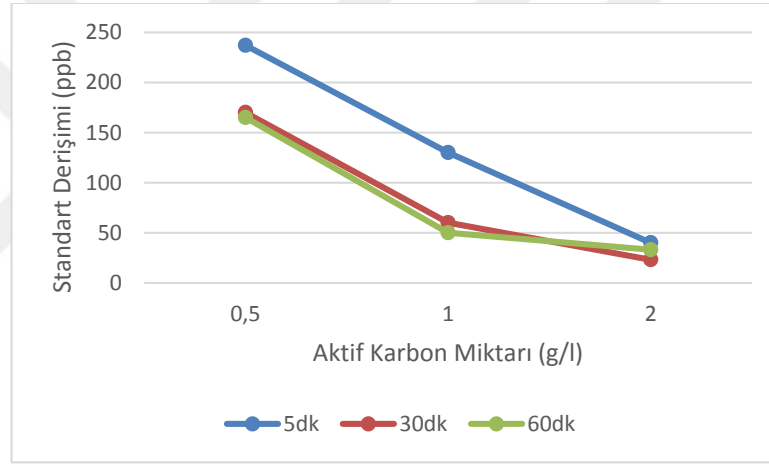
Şekil 5.21. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan carbendazim miktarı



Şekil 5.22. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen ZnCl₂ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan thiacloprid miktarı



Şekil 5.23. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen $AlCl_3$ muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan thiacloprid miktarı



Şekil 5.24. 250 ppb'lik pestisitli çözeltiye farklı zamanlarda eklenen KOH muameleli aktif karbon miktarına karşılık çözeltide kalan thiacloprid miktarı

5.3. FTIR Sonuçları

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonda meydana gelen yapısal değişiklikleri belirlemek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumları, yüzeydeki fonksiyonel grupların dağılımlarının nitel analizinde kullanılan önemli bir yöntemdir (Saygılı, 2017).

Bilindiği üzere odunsu yapıların FTIR bileşenleri başlıca; selülozik yapılarda bulunan fenolik ve polifenolik OH grupları, polisakkaritlerin OH grupları,

karbonil ve aromatik yapıda bulunan C=C grupları ve ayrıca ketonlardan ve alkil gruplarından (hemiselüloz, reçineler) oluşmaktadır (Tasmakıran, 2010; Viera et al., 2007).

Yüzey karakterizasyonu ve adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için ham nar kabuğunun ve aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası spektrumları çekilerek yüzeydeki kimyasal bağlardaki değişimler incelenmiştir. Bu amaç ile çekilen spektrumlar ve açıklamaları aşağıda verilmiştir.

IR spektrumlarında genellikle x ekseninde cm^{-1} cinsinden ışının dalga sayısı, y ekseninde geçen ışının şiddetiyle ilgili olarak %T (% geçirgenlik) yazılmıştır.

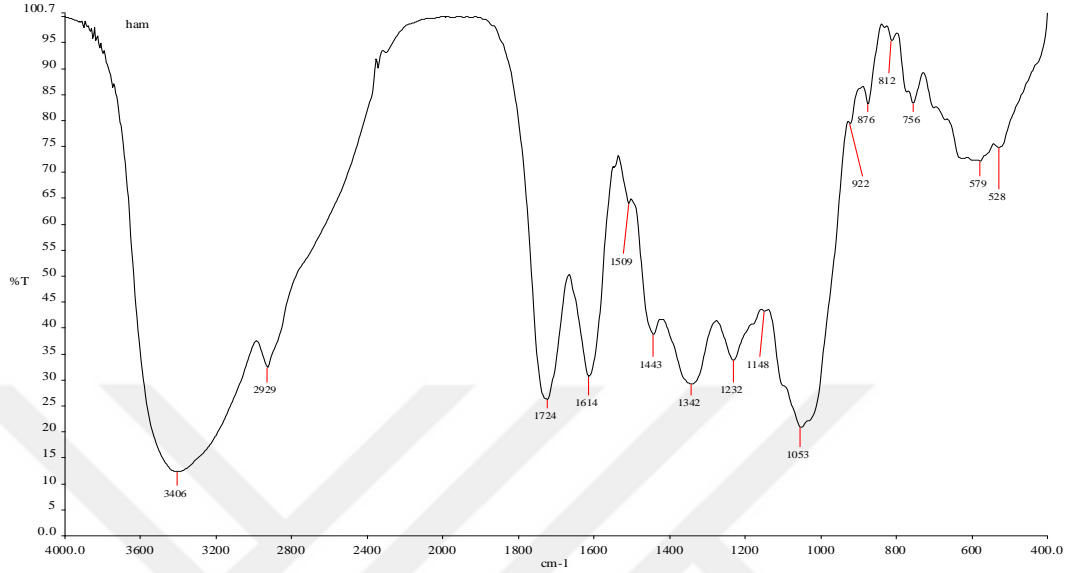
Çizelge 5.3. Bazı fonksiyonel gruplara ait gerilme ve eğilme titreşimleri tablosu https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table, erişim tarihi: 20/08/2019.

4000-3000 cm^{-1}						
3700-3584	medium	sharp	O-H	stretching	alcohol	free
3550-3200	strong	broad	O-H	stretching	alcohol	intermolecular bonded
3500	medium		N-H	stretching	primary amine	
3400						
3400-3300	medium		N-H	stretching	aliphatic primary amine	
3330-3250						
3350-3310	medium		N-H	stretching	secondary amine	
3300-2500	strong	broad	O-H	stretching	carboxylic acid	usually centered on 3000 cm^{-1}
3200-2700	weak	broad	O-H	stretching	alcohol	intramolecular bonded
3000-2800	strong	broad	N-H	stretching	amine salt	
3000-2500 cm^{-1}						
3333-3267	strong	sharp	C-H	stretching	alkyne	
3100-3000	medium		C-H	stretching	alkene	
3000-2840	medium		C-H	stretching	alkane	
2830-2695	medium		C-H	stretching	aldehyde	doublet
2600-2550	weak		S-H	stretching	thiol	
2400-2000 cm^{-1}						
2349	strong		O=C=O	stretching	carbon dioxide	
2275-2250	strong	broad	N=C=O	stretching	isocyanate	
2260-2222	weak		C≡N	stretching	nitrile	
2260-2190	weak		C≡C	stretching	alkyne	disubstituted
2175-2140	strong		S-C≡N	stretching	thiocyanate	
2160-2120	strong		N=N=N	stretching	azide	
2150			C=C=O	stretching	ketene	
2145-2120	strong		N=C=N	stretching	carbodiimide	
2140-2100	weak		C≡C	stretching	alkyne	monosubstituted
2140-1990	strong		N=C=S	stretching	isothiocyanate	
2000-1900	medium		C=C=C	stretching	allene	
2000			C=C=N	stretching	ketenimine	

2000-1650 cm ⁻¹					
2000-1650	weak	C-H	bending	aromatic compound	overtone
1870-1540 cm ⁻¹					
1818 1750	strong	C=O	stretching	anhydride	
1815-1785	strong	C=O	stretching	acid halide	
1800-1770	strong	C=O	stretching	conjugated acid halide	
1775 1720	strong	C=O	stretching	conjugated anhydride	
1770-1780	strong	C=O	stretching	vinyl / phenyl ester	
1760	strong	C=O	stretching	carboxylic acid	monomer
1750-1735	strong	C=O	stretching	esters	6-membered lactone
1750-1735	strong	C=O	stretching	δ-lactone	γ: 1770
1745	strong	C=O	stretching	cyclopentanone	
1740-1720	strong	C=O	stretching	aldehyde	
1730-1715	strong	C=O	stretching	α,β-unsaturated ester	or formates
1725-1705	strong	C=O	stretching	aliphatic ketone	or cyclohexanone or cyclopentenone
1720-1706	strong	C=O	stretching	carboxylic acid	dimer
1710-1680	strong	C=O	stretching	conjugated acid	dimer
1710-1685	strong	C=O	stretching	conjugated aldehyde	
1690	strong	C=O	stretching	primary amide	free (associated: 1650)
1690-1640	medium	C=N	stretching	imine / oxime	
1685-1666	strong	C=O	stretching	conjugated ketone	
1680	strong	C=O	stretching	secondary amide	free (associated: 1640)
1680	strong	C=O	stretching	tertiary amide	free (associated: 1630)
1650	strong	C=O	stretching	δ-lactam	γ: 1750-1700 β: 1760-1730
1670-1600 cm ⁻¹					
1678-1668	weak	C=C	stretching	alkene	disubstituted (trans)
1675-1665	weak	C=C	stretching	alkene	trisubstituted
1675-1665	weak	C=C	stretching	alkene	tetrasubstituted
1662-1626	medium	C=C	stretching	alkene	disubstituted (cis)
1658-1648	medium	C=C	stretching	alkene	vinylidene
1650-1600	medium	C=C	stretching	conjugated alkene	
1650-1580	medium	N-H	bending	amine	
1650-1566	medium	C=C	stretching	cyclic alkene	
1648-1638	strong	C=C	stretching	alkene	monosubstituted
1620-1610	strong	C=C	stretching	α,β-unsaturated ketone	
1600-1300 cm ⁻¹					
1550-1500 1372-1290	strong	N-O	stretching	nitro compound	
1465	medium	C-H	bending	alkane	methylene group
1450 1375	medium	C-H	bending	alkane	methyl group
1390-1380	medium	C-H	bending	aldehyde	
1385-1380 1370-1365	medium	C-H	bending	alkane	gem dimethyl

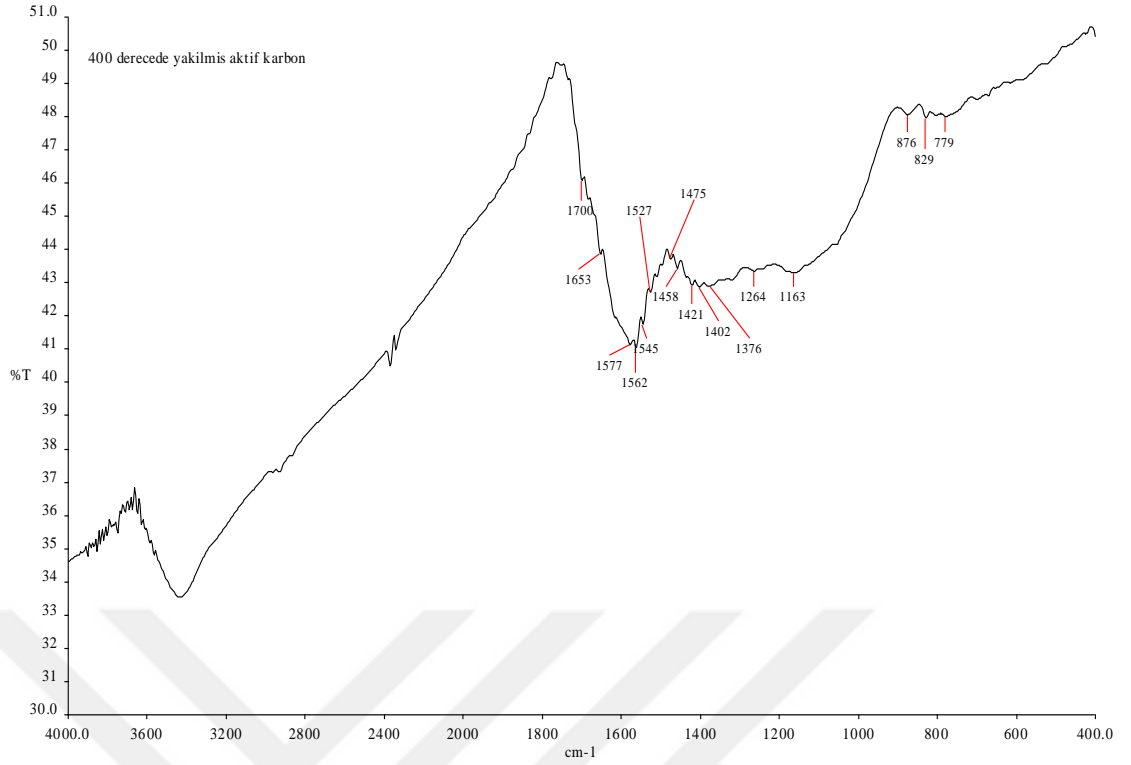
1400-1000 cm ⁻¹					
1440-1395	medium	O-H	bending	carboxylic acid	
1420-1330	medium	O-H	bending	alcohol	
1415-1380	strong	S=O	stretching	sulfate	
1200-1185					
1410-1380	strong	S=O	stretching	sulfonyl chloride	
1204-1177					
1400-1000	strong	C-F	stretching	fluoro compound	
1390-1310	medium	O-H	bending	phenol	
1372-1335	strong	S=O	stretching	sulfonate	
1195-1168					
1370-1335	strong	S=O	stretching	sulfonamide	
1170-1155					
1350-1342	strong	S=O	stretching	sulfonic acid	anhydrous
1165-1150					hydrate: 1230-1120
1350-1300	strong	S=O	stretching	sulfone	
1160-1120					
1342-1266	strong	C-N	stretching	aromatic amine	
1310-1250	strong	C-O	stretching	aromatic ester	
1275-1200	strong	C-O	stretching	alkyl aryl ether	
1075-1020					
1250-1020	medium	C-N	stretching	amine	
1225-1200	strong	C-O	stretching	vinyl ether	
1075-1020					
1210-1163	strong	C-O	stretching	ester	
1205-1124	strong	C-O	stretching	tertiary alcohol	
1150-1085	strong	C-O	stretching	aliphatic ether	
1124-1087	strong	C-O	stretching	secondary alcohol	
1085-1050	strong	C-O	stretching	primary alcohol	
1070-1030	strong	S=O	stretching	sulfoxide	
1050-1040	strong	broad	CO-O-CO	stretching	anhydride
1000-650 cm ⁻¹					
995-985	strong	C=C	bending	alkene	monosubstituted
915-905					
980-960	strong	C=C	bending	alkene	disubstituted (trans)
895-885	strong	C=C	bending	alkene	vinylidene
850-550	strong	C-Cl	stretching	halo compound	
840-790	medium	C=C	bending	alkene	trisubstituted
730-665	strong	C=C	bending	alkene	disubstituted (cis)
690-515	strong	C-Br	stretching	halo compound	
600-500	strong	C-I	stretching	halo compound	
900-700 cm ⁻¹					
880 ± 20	strong	C-H	bending	1,2,4-trisubstituted	
810 ± 20					
880 ± 20	strong	C-H	bending	1,3-disubstituted	
780 ± 20					
(700 ± 20)					
810 ± 20	strong	C-H	bending	1,4-disubstituted or 1,2,3,4-tetrasubstituted	
780 ± 20	strong	C-H	bending	1,2,3-trisubstituted	
(700 ± 20)					
755 ± 20	strong	C-H	bending	1,2-disubstituted	
750 ± 20	strong	C-H	bending	monosubstituted	
700 ± 20				benzene derivative	

Numunelere ait aşağıda yer alan IR spektrumları yukarıda yer alan korelasyon tablosu ve frekans tabloları [5] kullanılarak numunelerin moleküllerinin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenip, yorumlanmıştır.



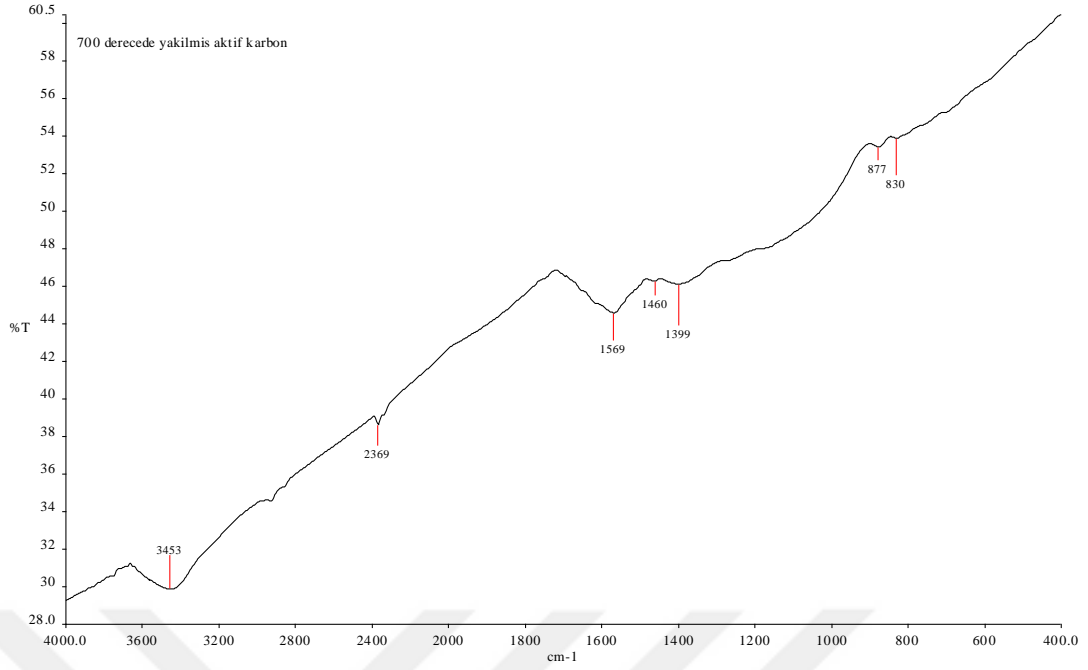
Şekil 5.25. Ham numuneye ait IR spektrumları

Şekil 5.25, Ham nar kabuğunun adsorpsiyon öncesinde çekilmiş FT-IR spektrumunu göstermektedir. Ham numuneye ait FT-IR spektrmlarında 3200 – 3600 cm⁻¹'de oksijene bağlı hidrojen protonlarına ait (O-H) bandlar görülmüştür. O-H bölgesinde gözlenen bu bantlar ile ham nar kabuğunun kendi yapısındaki bir O-H bağına ait olduğunu göstermektedir. 2900 cm⁻¹ gözlenen bandlar C-H, 1720 cm⁻¹'de C=O gerilme bantlarıdır. 1614 cm⁻¹ de gözlenen bant ise C=C bağına aittir. Yine 1050 cm⁻¹ civarında gözlenen band alkol ve ester gruplarına ait C-O gerilme batlarıdır.



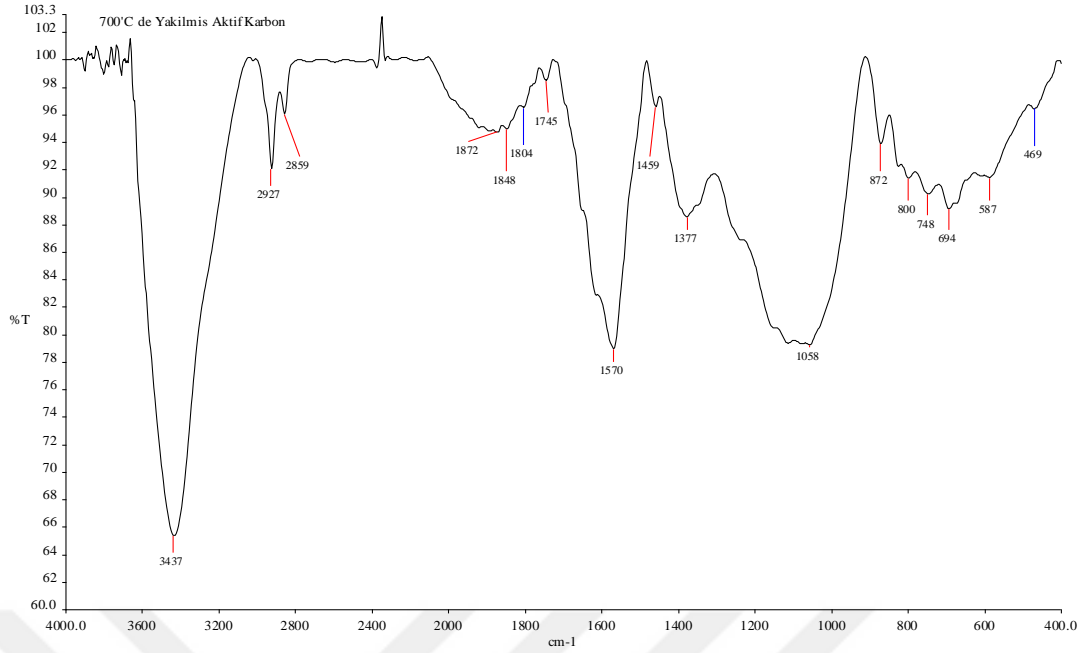
Şekil 5.26. 400 °C de yakılarak aktif karbon haline getirilen ham numuneye ait IR spektrumları

Şekil 5.26'da 400 °C de yakılarak elde edilmiş aktif karbona ait adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumunu göstermektedir. Ham numuneye ait IR spektrumları ile karşılaştırıldığında piroliz edilmiş nar kabuğunun spektrumlarında belirgin bir değişiklik olmadığı, bazı piklerde küçülmeler olduğunu söylebiliriz bu nedenle de 400C de yakılan ham numunenin karbonize olduğunu anlayabiliriz. Ham numuneye ait IR spektrumları ile karşılaştırıldığında 1050 cm⁻¹ civarında ham numunede gözlenen alkol ve ester gruplarına ait C-O gerilme batlarının kaybolduğunu gözlemleyebiliriz.



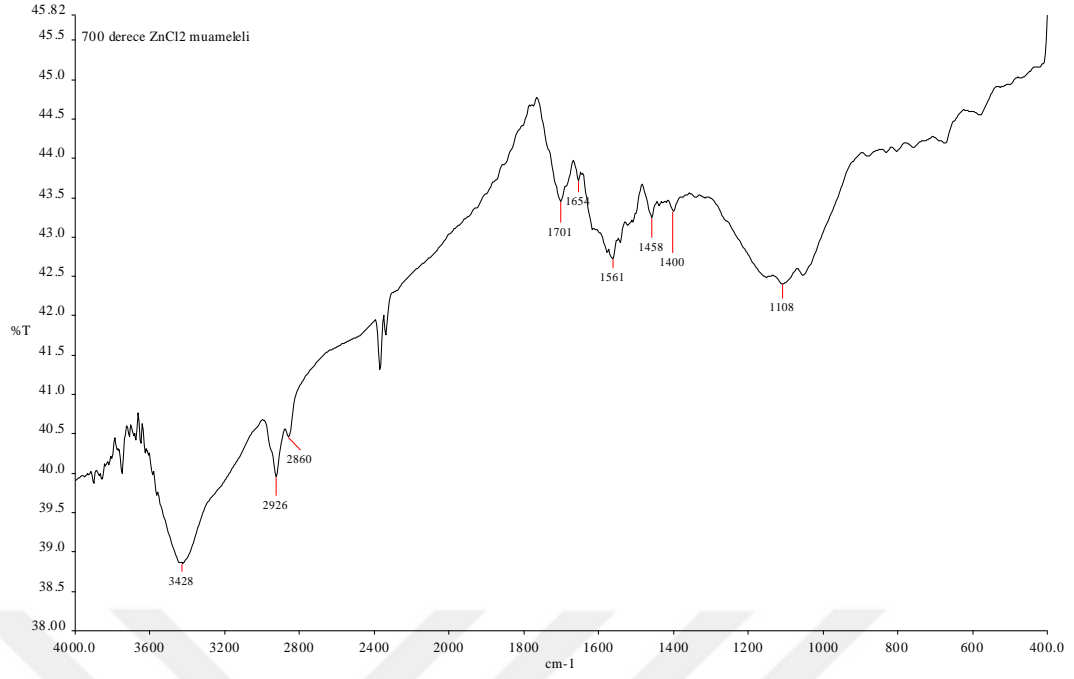
Şekil 5.27. 700 °C de yakılarak aktif karbon haline getirilen ham numuneye ait IR spektrumları

Şekil 5.27’de 700 °C de yakılarak elde edilmiş aktif karbona ait adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumunu göstermektedir. 400 °C de yakılarak elde edilmiş aktif karbona ait IR spektrumları ile karşılaştırıldığında 700 °C de piroliz edilmiş nar kabuğunun spektrumlarına bakıldığında piklerde küçülmeler olduğunu, 3400-3300 cm^{-1} arasında görülen O-H titreşim bandına rastlanılmaması karbonizasyon ile birlikte hammaddede bulunan oksijenin uzaklaştırıldığı ve aromatik yapıların kırılarak karbon ağırlıklı bir katı ürünün geriye kaldığı düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur. Bu nedenle de 700 °C de yakılan ham numunenin neredeyse karbonize olduğunu söyleyebiliriz. 400 °C de yakılarak elde edilmiş aktif karbona ait IR spektrumları ile karşılaştırıldığında 1600-1700 cm^{-1} civarında ham numunede gözlenen C-O gerilme batlarının kaybolduğunu söyleyebiliriz.

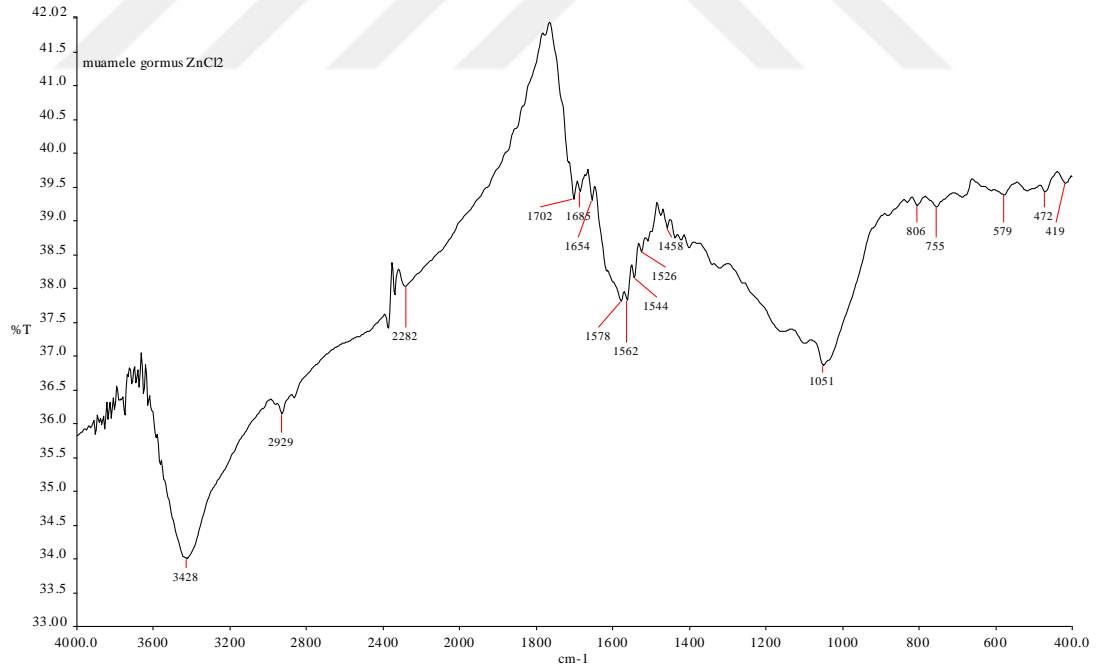


Şekil 5.28. 700 °C de yakılan aktif karbonun pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumları karşılaştırması

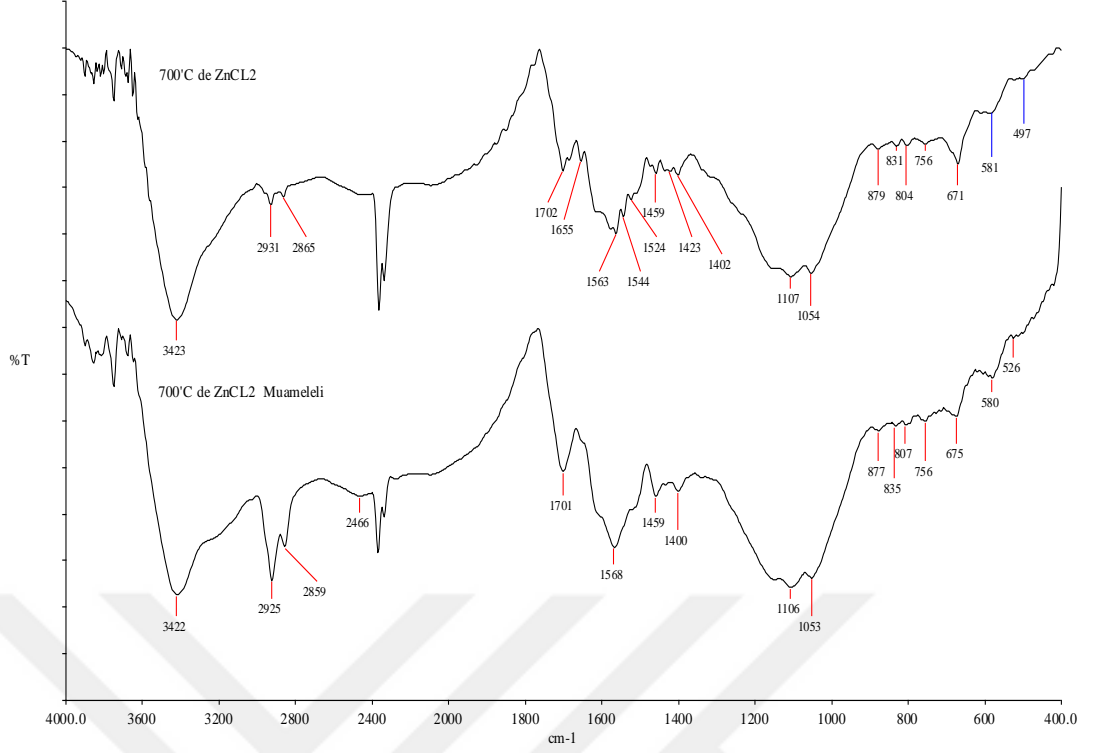
Şekil 5.28'de yer alan IR spektrumu 700 °C de yakılmış aktif karbonun pestisit emdirilmiş halidir. Şekilde yer alan spektruma bakıldığında 3400 cm⁻¹ civarında görülen O-H gerilme bantlarının gerçigergenliğinde azalma gözlenmiştir. 1715-1745 cm⁻¹ arasında yer alan C=O gerilme bantının neredeyse kaybolduğu görülmektedir. 1409 cm⁻¹ noktasında özellikli bir bant meydana gelmiş bu da emdirilen pestisit karışımındaki thiacloprid etken maddesinin molekülünde bulunan S=O gerilme bağlarından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 5.29. ZnCl₂ muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki IR spektrumu

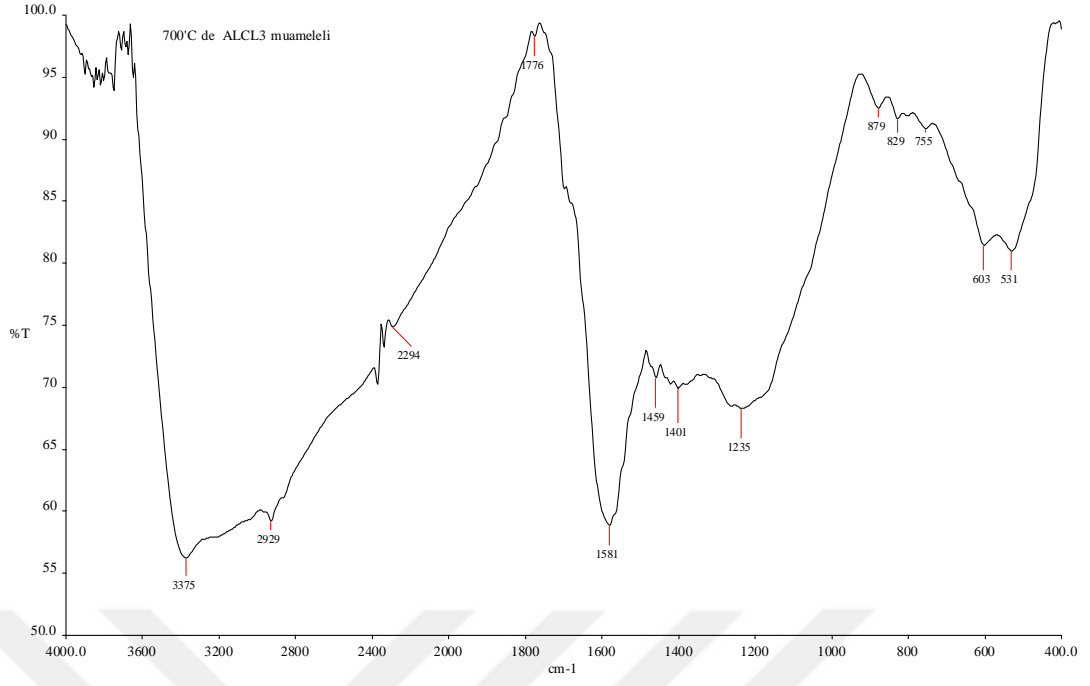


Şekil 5.30. ZnCl₂ muameleli aktif karbonun pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumu

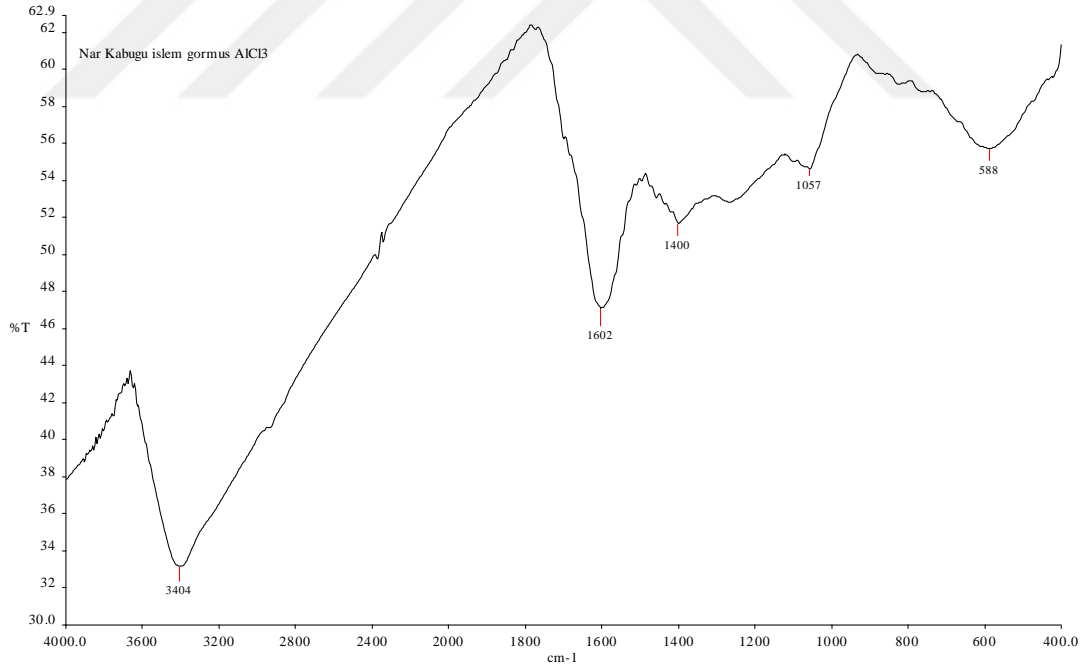


Şekil 5.31. ZnCl₂ muameleli aktif karbonun pestisit emdirildikten sonraki ve emdirilmeden önceki IR spektrumları karşılaştırması

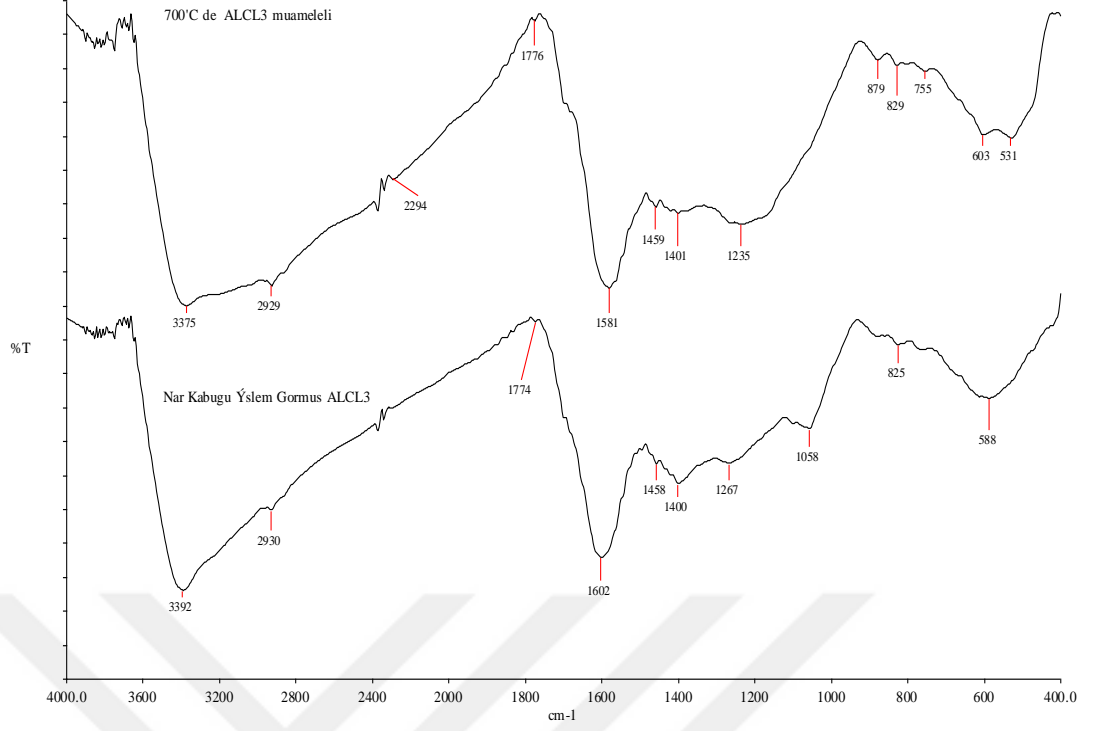
ZnCl₂ ile muamele edilmiş aktif karbona pestisit emdirilmeden önceki ve emdirildikten sonraki spektrumların gösterildiği şekiller yukarıda verilmiştir. Karşılaştırmalı spektrum şekline bakıldığında 3300-3400 cm⁻¹'de görülen geniş ve yaygın O-H adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800 cm⁻¹ 'de görülen ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1750-1600 cm⁻¹ civarında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden, 1050 cm⁻¹ civarında görülen şiddetli pikler ise C-O ve S=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Yine 550-850 cm⁻¹ civarında gözlenen bantların C-Cl gerilme bantlarına ait olduğunu, buda ZnCl₂ ile muamele edilmiş aktif karbonun pestisiti emdiği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 5.32. AlCl₃ muameleli aktif karbonun pestisid emdirilmeden önceki IR spektrumu

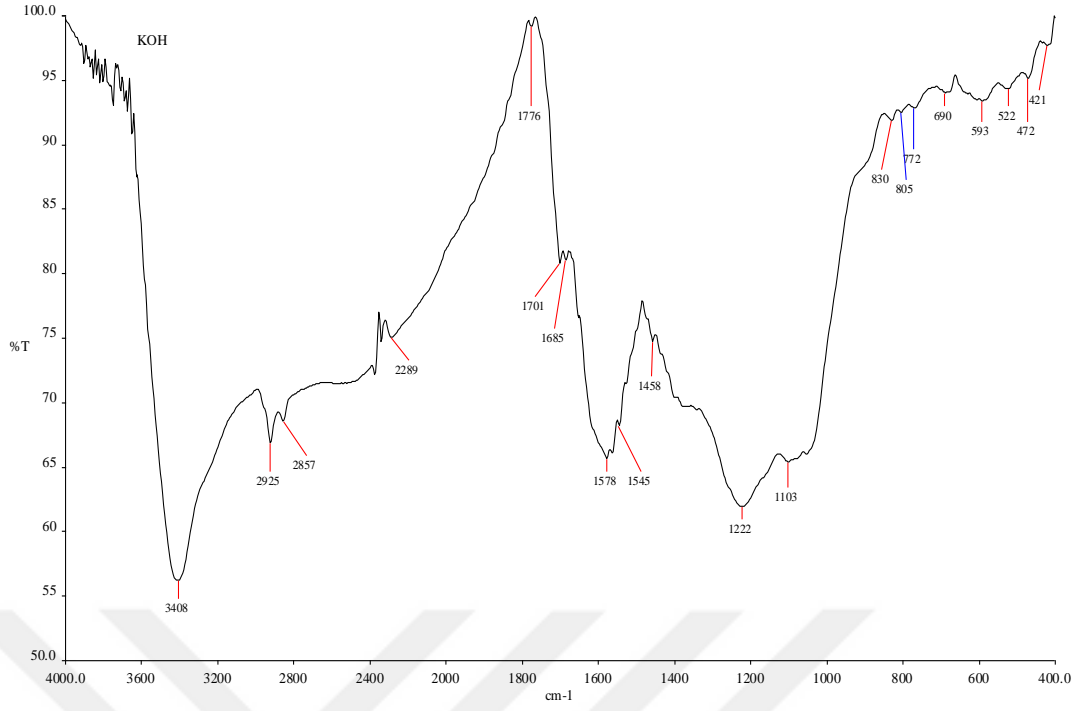


Şekil 5.33. AlCl₃ muameleli aktif karbonun pestisid emdirilten sonraki IR spektrumu

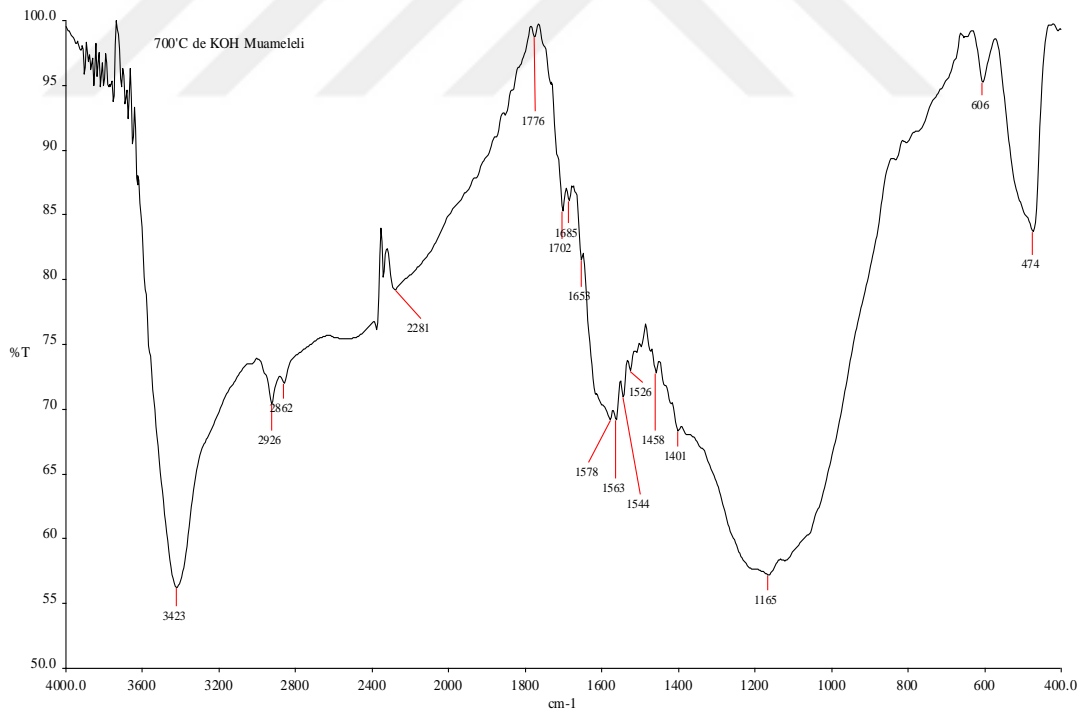


Şekil 5.34. AlCl₃ muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki ve pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumları karşılaştırması

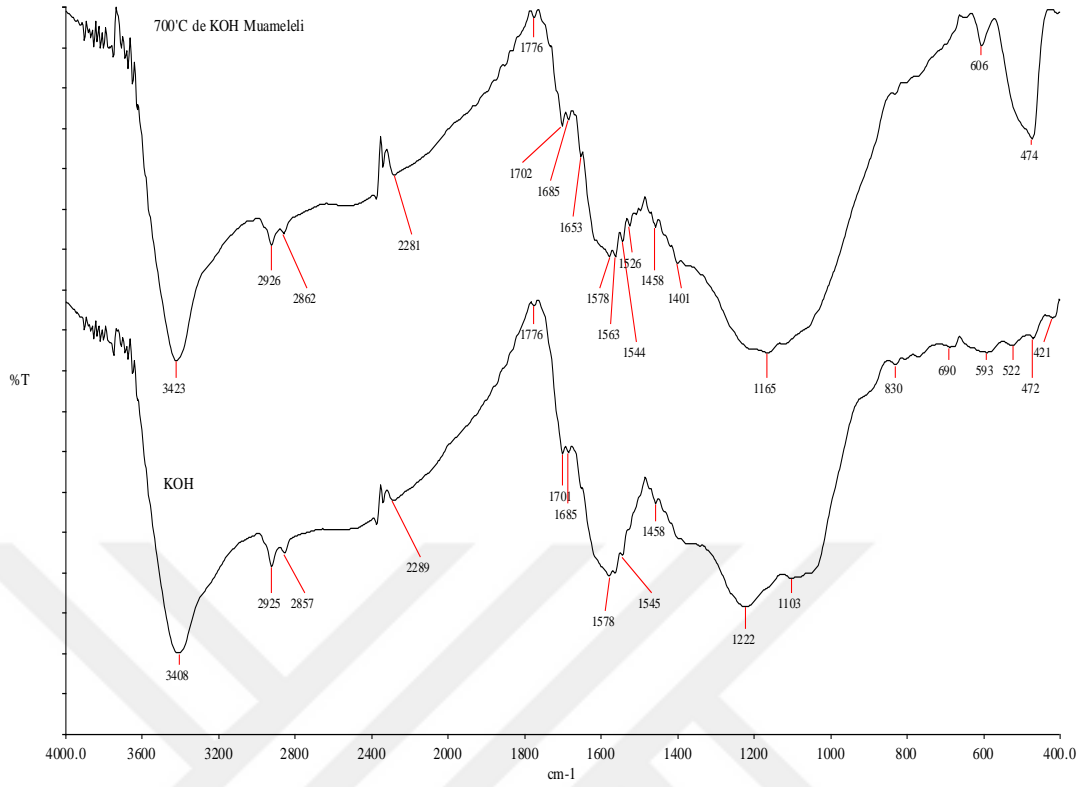
Şekil 5.34'ye bakıldığında pestisit emdirilmiş KOH ile muamele edilmiş aktif karbonun %T (geçirgenlik) derecesinin azalmasından dolayı pestisiti emdiğini söyleyebiliriz. Karşılaştırılan iki spektrum belirgin bir değişiklik olmadığı görülmektedir ki fark ise 1058 cm⁻¹ de oluşan S=0 gerilme bantının oluşması ve 550-850 cm⁻¹ arası gözlenen C-Cl bantının varlığıdır. Buda pestisitlerin yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.35. KOH muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki IR spektrumu



Şekil 5.36. KOH muameleli aktif karbonun pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumu



Şekil 5.37. KOH muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki ve pestisit emdirildikten sonraki IR spektrumları karşılaştırması

Şekilde yer alan karşılaştırmalı spektrumlara bakıldığında, 3400 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 2280 cm^{-1} ve 1570 cm^{-1} civarlarında gözlenen bantlarda ve geçirgenliklerinde gözle görülür bir değişiklik olmadığı, 1550 cm^{-1} civarında gözlenen bantların geçirgenliğinde azalma görülürken bu bantlar N-O gerilme bantlarıdır. 1222 cm^{-1} ve 1103 cm^{-1} bantları C-O ve C-N gerilme bantlarının varlığını ortaya koymaktadır. KOH ile mamele edilmiş aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki ve pestisit emdiriltikten sonraki spektrumlarının karşılaştırmasına bakıldığında yüksek sıcaklıkta karbonizasyon ve KOH ile aktivasyon neticesinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar neticesinde ve KOH'un içerisinde bulunan -OH iyonu varlığı dolayısı ile fonksiyonel gruplar maskelenmiş, kimi yerde daha belirsiz, kimi yerde şiddetini kaybetmiş veya kaybolmuş piklere dönüştüğü tespit edilmiştir.

5.4. Bet Sonuçları

Ham nar kabuğundan fiziksel yöntemle elde edilmiş ham aktif karbon, azot gazı varlığında 700 °C de yakılarak elde edilmiş aktif karbon, ZnCl₂, AlCl₃ ve KOH ile kimyasal aktivasyon sonucu elde edilmiş aktif karbonun yüzey alanlarındaki fiziksel ve kimyasal muameleler sonucunda değişimleri gözlemlemek için yüzey alanı ölçümü yapılmıştır.

Micromeritics TriStar II PLUS marka BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

Çizelge 5.4. Numunlere ait BET sonuçları

	BET Yüzey Alanı	Gözenek Hacmi	Gözenek Çapı
Hamnumune	0,6302 m ² /g	0,001418 cm ³ /g	90,0407 Å
AC700	2,6962 m ² /g	0,005968 cm ³ /g	88,5475 Å
ACZnCl ₂	329,8741 m ² /g	0,151893 cm ³ /g	18,4183 Å
ACAAlCl ₃	18,0623 m ² /g	0,029209 cm ³ /g	64,6840 Å
ACKOH	18,6159 m ² /g	0,023670 cm ³ /g	50,8599 Å

Çizelde yer alan verilere bakıldığında ham numune yüzey alanı 0,6302 m²/g iken 700 °C' de gerçekleştirilen karbonizasyon sonrası yüzey alanı 2,6962 m²/g değerine yükselmiştir. Kimyasal aktivasyon sonrası aktif karbonun yüzey alanları karbonize aktif karbona göre daha çok artmış, en yüksek değer ise ZnCl₂ muameleli aktif karbonun yüzey alanında görülmektedir. Yorgun ve ark., (2009) da Paulownia ağacından ZnCl₂ aktivasyon ile farklı aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranı kullanarak aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen ürünlerin en yüksek yüzey alanı 700 °C sıcaklıkta elde ettikleri aktif karbonlarda 2736 m²/g olarak bulmuşlardır.

Aktif karbonlar geniş yüzey alanları, büyük por hacimleri, karbon içerikleri ve por çaplarına göre tanımlanan ve karakterize edilen materyallerdir. Özellikle yaygın kullanılan ticari aktif karbonların 500-1500 m²/g arası yüzey alanı, 0.2 cm³/g'dan büyük toplam por hacmi ve % 85-95 arasında karbon içeriğine sahip olduğu ifade edilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005). Yapılan bu çalışmada da, elde edilen

sonuçların aktif karbonların genel özellikleriyle karşılaştırılabilmesi amacıyla, hazırlanan her bir karbonize rn BET-yüzey alanı, por hacmi ve por çaplarına göre sistematik olarak incelenmiştir. Çizelge 5.4 fiziksel aktivasyon şartlarında elde edilen karbonize ürünlere ait deney sonuçlarını göstermektedir. Çizelgede yer alan bu sonuçlar da Bansal ve Goyal'ın çalışmalarını doğrulamaktadır ve $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve KOH etkisiyle makro ve mezo gözeneklerin mikro gözeneklere dönüştüğü ve bu nedenle BET yüzey alanları ve toplam gözenek hacimlerinde artışların meydana geldiği görülmektedir. Yang ve Lua (2003) ise gerçekleştirdikleri çalışmalarında; aktivasyon süresini bir parametre olarak belirlemişler ve aktivasyon süresi arttıķa BET yüzey alanı değerlerinde önce artış, daha sonra ise aktivasyon ajanı ile hammaddenin uzun süreli teması sonucunda, mikrogözenek yapısının parçalanarak makrogözenek yapısına dönüşmesinden dolayı BET yüzey alanı değerlerinde azalma gözlemlemişlerdir. Ayrıca üretilen aktif karbon numunesinin aktivasyonlu hallerinin ve hammaddenin gerçekleştirilen BET lmleri sonrasında, gözenek çapı değerinin hamnumune gözenek çapına göre azaldığı görülmüştür.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çevresel zorunluluklar ve adsorplayıcı maddelere olan talep artışı fosil olmayan kaynaklardan aktifleştirilmiş karbon üretimi konusundaki araştırmalara olan ihtiyacı arttırmaktadır. Bu açıdan, tarımsal ve ormansal lignoselülozik atıklar oldukça ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada meyve suyu fabrikasında üretim sonrası atık haline gelen nar kabuğu posası aktif karbon başlangıç maddesi olarak önerilmiştir. Lignoselülozik yapıya sahip olan nar kabuğunun karbonizasyon ile ve $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve KOH ile kimyasal aktivasyonu sonucunda gözenek gelişimi sağlanmıştır. Böylece yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örnekleri elde edilmiştir.

Elde edilen yüzey alanı genişletilmiş aktif karbonlar ile meyve suyunun ihtiva ettiği Carbendazim ve Thiacloprid etken maddelerini adsorbe edebilme kapasitesi ve sonrasında aktif karbonun yüzeyindeki değişimler incelenmiştir.

Literatürde aktif karbon ile pestisit giderimi üzerine olan çalışmalara çok rastlanmamaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada özellikle meyve suyundan pestisit giderimi üzerine deneysel çalışmalarda bulunuldu.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH sabit tutulmuştur.

Sonuçlara bakıldığında;

Pestisit ihtiva eden meyve suyuna eklenen aktif karbon miktarı sabit tutularak karıştırma süresini sırasıyla 5 dk, 20 dk ve 60 dk olarak belirlediğimizde, zaman ilerledikçe pestisit gideriminin yavaş şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. 60 dakika sonunda aktif karbon doyuma ulaştığı söylenebilir.

Eklenen aktif karbon miktarı arttıkça etken maddelerinin meyve suyu içerisinde karbonize aktif karbon tarafından emiliminin %90'lara ulaşan verimde

gerçekleştirdiğini ve verim olarak aktif karbonun thiaclopride göre carbendazimi daha iyi tuttuğu söylenebilir.

Kimyasal aktivasyon sonrası aktif karbonların, fiziksel aktivasyona maruz bırakılmış aktif karbona göre pestisit adsorpsiyonunda daha başarılı olduğu anlaşılmıştır.

Kimyasal aktivasyon aracı olarak kullanılan $ZnCl_2$, $AlCl_3$ ve KOH aktivasyon mekanizmalarını karşılaştırılmıştır. Her üç kimyasal ile de yüksek oranda pestisit adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

KOH ile muamele edilmiş aktif karbon pestisitli çözeltiliye eklendiğinde ilk 5 dk içerisinde adsorpladığı pestisit miktarı, $ZnCl_2$, ve $AlCl_3$ ile muamele edilmiş aktif karbonun pestisitli çözeltiliye eklendiğinin ilk 5 dksından daha çok adsorplama yaptığı, süre arttıkça aktif karbonun doygunluğa ulaşması nedeniyle adsorplamanın azaldığı/sabit kaldığı, karıştırma süresinin pestisit adsorpsiyonunda çok önemli bir parametre olmadığı, eklenen aktif karbon miktarının daha önemli bir parametre olduğu anlaşılmıştır.

FTIR analizleri sonucunda, hammaddede tespit edilen aromatik yapıdaki bağların aktif karbon üretimi sonucunda bozulduğu tespit edilmiştir. Aktif karbon numunesinin yüzeyinde, adsorpsiyon için önemli olan karboksilik, fenol ve alkol gruplarına ait olan C-O ve C-CH bağlarının bulunduğu, kimyasal aktivasyona maruz bırakılmış aktif karbonun pestisit emdirilmeden ve emdirilten sonraki adsorpsiyonun, IR spektrumlarında gözlenen fonksiyonel gruplara ait bantların oluşumuna bakılarak yorumlandığında başarılı olduğu anlaşılmıştır.

Ham nar kabuğu 400 °C ve 700 °C sıcaklıkta azot gazı ortamında piroliz edilmiş ve elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon potansiyeli belirlenmiştir. Pirolizleme sıcaklığında bekletmenin aktif karbon yüzey alanı ve sorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Ham numune yüzey alanı 0,6302 m²/g iken 700 °C sıcaklıkta 2,6962 m²/g değerine ulaşmıştır.

Yine kimyasal aktivasyonun aktif karbon yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğu, ham numune için yüzey alanı 0,6302 m²/g iken kimyasal aktivasyon sonrası sonuçların sırası ile ZnCl₂ için 329,8741 m²/g, AlCl₃ için 18,0623 m²/g ve KOH için 18,6159 m²/g olması bunu doğrulamaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda; nar kabuğunun aktif karbon üretiminde kullanılabilecek potansiyel bir hammadde kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda uygun koşullarda çalışıldığında üretim atığı olan nar kabuğundan elde edilen aktif karbonların elma suyundaki insan sağlığı için tehlikeli olan Carbendazim ve thiacloprid pestisitlerinin gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak; nar kabuğu hammaddesi kullanılarak, ZnCl₂, AlCl₃ ve KOH ile kimyasal aktivasyonla ticari aktif karbon özelliklerine haiz mükemmel aktif karbonlar üretilmiştir. Ekonomik değeri son derece düşük olan lignoselülozik yapılı, çevre dostu bu tarımsal artıkların önerilen yöntemle aktif karbona dönüştürülmesi oldukça avantajlı görünmektedir. Çalışmada en genel özellikleri incelenmiş olmasına rağmen, yapılacak ilave çalışmalarla sıvı ve gaz ortamlarındaki farklı yapılara sahip kirleticiler için giderim etkinliklerinin de belirlenmesi gerekmektedir. Bu ilave çalışmalar ve üretimine dair ekonomik analizler yapılarak, önerilen metotla tarımsal atık olan nar kabuğu kullanılarak ticari aktif karbonlar üretilebilir.

KAYNAKLAR

- Ahmadpour, A., Do, D.D., 1995. The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation. *Carbon*, 34, 471–479.
- Altıkat, A., Turan, T., Ekmekyapar, T. F., Bingül, Z., 2009. “Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri” *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.* 40 (2), 87-92, 2009 ISSN:13009036.
<http://edergi.atauni.edu.tr/ataunizfd/article/view/1025008658/1025007270>./ (Erişim Tarihi: 12.03.2016).
- Arena, J., M., R., R., Mazzoco, R., R., (2010) “Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol Onto Black Stone Cherries Prepared by Chemical Activation”, *Journal of Hazardous Materials*, 180: 656-661.
- Arslan A., (2006), “Organoklorlu Pestisit Endosülfanın Topraktan Biyolojik Olarak Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bansal, R.C. ve Goyal, M., *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, Taylor and Francis, London, 2005.
- Bardakçı, B., 2001. Zeolitlerde Gaz Adsorblanması ve Grup Teorisi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Semineri-II, 37 sayfa, Isparta.
- Belmouden, M., Assabbane, A. ve Ichou, Y. A., (2001), “Removal of 2,4-Dichloro Phenoxyacetic Acid from Aqueous Solution by Adsorption on Activated Carbon. A Kinetic Study”, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26(2):79-85.
- Cheremisinoff, P.N., Ellerbusch, F., 1978. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science Publishers, 1064 pages, New York.
- Crini, G., Saintemarie A.E., Rocchi S., Fourmentin M., Jeanvoine A., Millon L., MorinCrini N. 2017. Simultaneous removal of five triazole fungicides from synthetic solutions on activated carbons and cyclodextrin-based adsorbents. *Heliyon*, 3, 00380.
- Cönger, E., 2001, Pestisit kalıntıları ve izlenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Seminer notları, 35 s.
- Davidson, H.W., Wiggs, P.K.C., Churchouse, A.H., Maggs, F.A.P. ve Bradley, R.S., (1968), *Manufactured Carbon*, Pergamon Press, Oxford.
- Dorris, K.L., Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper. *Journal Hazardous Material*, B80, 33–42.

- El-Hendawy, A.A., Surface and Adsorptive Properties of Carbons Prepared from Biomass, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 287–295.
- Gergova, K., Eser, S., 1996. Effects of Activation Method the Pore Structure of Activated Carbons from Apricot Stone. *Carbon*, 34, 879–888.
- Gerhartz, W. (Ed.), 1986. ULLMANN'S: Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, Germany, A5, 124–140.
- Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L. ve Rodriguez, J.J., (2004), "Removal of Water Pollutants with Activated Carbons Prepared From H₃PO₄ Activation of Lignin From Kraft Black Liquors", *Water Research* ,38:3043-3050.
- Gryglewitz, G. 2002. Preperation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water, *Carbon*, 2403-2411.
- Gündoğdu, Ali 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, syf. 22-23.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F.N., 2002. Preparing Activated Carbon from Various Nutshells by Chemical Activation with K₂CO₃. *Carbon*, 40, 2381–2386.
- Henning, K.D. and Degel J., 1990, Activated Carbon for Solvent Recovery, At of the Meeting the European Rotogravure Association Engineers Group Mulhouse, France.
- Hucknall, D.J., 1985. Chemistry of Hydrocarbon Combastion. Chapman and Hall, New York.
- Humphrey, A.G., Milis, N.F., 1973. Adsorbtion, Biochemical Engineering, 2nd ed., Academic Press, 434 pages, Tokyo.
- Ioannidou, O., A., Zabaniotou, A. A., Stavropoulos, G. G., Islam, Md., A. ve Albanis, T., A., (2010), 'Preparation of Activated Carbons from Agricultural Residues for Pesticide Adsorption', *Chemosph* 80 (11): 1328-36.
- Ip, A. W. M., Barford, J. P. ve Mc Kay G., (2008), "Production and Comparison of High Surface Area Bamboo Derived Active Carbons", *Bioresource Technology*, 99(18):8909-8916.
- Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., Elbert, A. 2011. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. *J. Agric. Food. Chem.* 59: 2897-2908

- Jusoh, A., Hartini, W. J. H., Noraini, A ve Endut, A., (2013), " Study on the Removal of Pesticide in Agricultural Runoff by Granular Activated Carbon", *Bioresource Technology*, 10, 10-16.
- Karaboyacı, M., 2011. Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 100s., Isparta
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., 1994. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No:35, 148-175, Erzurum.
- Kestioğlu, K., (1990), Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atıksu Arıtımına Uygulanması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Kinoshita, K., 1988. Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties, John Wiley & Sons, Inc., 560 pages, U.S.A.
- Küçükgül, E.Y., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6-3, 41-56.
- Knežević, Z. ve Serdar, M., (2009), "Screening of Fresh Fruit and Vegetables for Pesticide Residues on Croatian Market", *Food Control*, 20(4):419-422.
- Marsh, H., ve Rodriguez-Reinoso, F., (2006), *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, Oxford.
- MEB, 2012a. Milli Eğitim Bakanlığı, Çevre Sağlığı "Pestisitler". 850ck0054 Ankara, 2012http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/pestisitler.pdf.(ErişimTarihi:10.03.2016).
- Memon, G. Z., Bhangar, M. I. ve Akhtar, M., Talpur, F. N. ve Memon, J. R., (2008), "Adsorption of Methyl Parathion Pesticide from Water Using Watermelon Peels As a Low Cost Adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3):616-621.
- Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F. 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Eng.Aspects* 241, 15-25.
- Müller, R.H. ve Mehnert, W., *Particle and Surface Characterization Methods*, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, 1997.
- Njoku V.O., Islam A., 2010, Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch.

- Olivares-Marin, M., Del Prete, V., Fernandez-Gonzalez, F., MarciasGarcia, A., Gomez-Serrano, V., 2009. The development of an activated carbon from cherry stones use in the removal ochratoxin A from red wine, *Food Control*, 20, 298-303.
- Özgün, O., Boncuk, H., Sarıgül, A., Atamer, P., Yüksel, L., Salcı, B., Şenöz, B., 1997. Meyve Sularında Bazı Pestisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar, TAGEM İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, Ankara. Genel Yayın No: 35, Özel Yayın No: 31, 25 s.
- Öztürk, N., 2006. Kafes Yapılı Sistemlerde Çeşitli Organik Sıvıların Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 64s., Isparta.
- Özmen, Y., Aygören, E., Dursun H. Y., Karaca, S., Kismir, A. ve Türkmen, Z., (2006), İSO Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Tarım İlaçları Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Patrick (Ed.), P.J.W., *Prosrity in Carbons*, Edward Arnold, Great Britain, 209-253, 1995.
- Radhika, M. ve Palanivelu K., (2006), "Adsorptive Removal of Chlorophenols from Aqueous Solution by Low Cost Adsorbent-Kinetics and Isotherm Analysis", *Journal of Hazardous Materials B138(1):116-124*.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. ve Sing, K., *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, San Diego, p.467, 1999.
- Sabri, A., 2009. Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Salman, J. M. ve Hameed, B. H., (2010), " Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto Granular Activated Carbon", (256): 129-135.
- Saygılı, H. (2017). Yeni bir hammaddeden üretilmiş karbonlu malzemenin yapısal, morfolojik ve gözenek özellikleri üzerine çalışmalar. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 8(1), 245-252.
- Simon-Delso, N., Amaral-Rogers, V., Belzunces, L.P., Bonmatin, J.M., Chagnon, M., Downs, C. 2015. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015(22): 5-34. pmid:25233913.
- Smith, J.M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill, 676 pages, London.

- Spahis, N., Addoun, A., Mahmoudi, H., Ghaffour, N., 2008. Purification of water by activated carbon prepared from olive stones, *Desalination*, 222, 519-527.
- Stoeckli, H.F. ve Kraehenbuehl, F., The External Surface of Microporous Carbons, Derived from Adsorption and Immersion Studies, *Carbon*, 22 (1984) 297-299.
- Strelko Jr., V., Malik, D.J. ve Streat, M., Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents, *Carbon*, 40 (2002) 95-104.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji S., 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology*, 97, 734 - 739.
- Şencan, A., Yakut, A., K., Kızıllan, Ö., 2003. Güneş Enerjili İklimlendirme Sistemi ve Bir Uygulama. Güneş Enerjisi Sistemleri Sempozyumu, 20-21 Haziran 2003, Mersin, 172-177.
- Şencan A., Fındık kabuğu ve fındık kabuğundan farklı yöntemlerle elde edilen aktif karbonun kurşun(II) sorpsiyon potansiyelinin belirlenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2011.
- Tahereh Rohani Bastami, Mohammad H. Entezari 2012, Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution, Department of Chemistry, Ferdowsi University of Mashhad.
- Tasmakıran, A. F. (2010). Ziraî Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu.
- Tchobanoglous G, Burton F.L., 1991. Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse. Third Edition, McGraw-Hill Inc., 1334 pages, New York, USA.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S., 2010. "Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri" Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, ISSN 1012-2354 Cilt 26, Sayı 2, Sayfa154-169.
- Viera, R. G. P., Filho, G. R., de Assunção, R. M. N., S. Meireles, C. d., Vieira, J. G., & de Oliveira, G. S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 182-189.
- Vural, N., 2007. Paulownia Ağacı Odunundan ZnCl₂ Aktivasyonu ile Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu, Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

- Wigmans, T., 1989. Industrial Aspects of the Production and Use of Activated Carbons. Carbon, 27, 13-22.
- Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Singh, V.N., 1991. Effect of Temperature on the Removal of the Lead (II) by Adsorption on China Clay and Wollastonite, J. Chem. Tech. Biotechnol., 41, 47-60.
- Yakut, A.K., Dikmen, E., Kabul, A., Şencan, A., Kızılkın, Ö., 2006. Konutlarda Optimum İzalasyon Malzemesi ve Kalınlığının Belirlenmesi. Enerji Teknolojileri ve Mekanik Tesisat Dergisi, 128, 158-162.
- Yang, R. T., 2003, Adsorption: fundamentals and applications, Wiley-Interscience, 410 p.
- Yang, T., Lua, A. C., 2003 . Characteristics of activated carbon prepared from pistachio- nut shells by physical activation, Journal of Colloid and Interface Science, 267, 408 - 417.
- YORGUN, S., VURAL, N., DEMİRAL, H., Preparation of high-surface area activated carbons from paulownia wood by ZnCl₂ activation microporous and mesoporous materials. 122: 189-194, 2009.
- Yücel, Ü. (2007), Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri, Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, Ders notları, Ankara.
- Zhonghua, H., Srinivasan, M.P., Yaming, N., 2001. Novel Activation Process for Preparing Highly Microporous and Mesoporous Activated Carbons. Carbon, 39, 877-886.

İNTERNET KAYNAKLARI

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

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

[3] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carbendazim#section=Structures> , erişim tarihi 24/07/2019.

[4] <https://en.wikipedia.org/wiki/Thiacloprid>, erişim tarihi 18/05/2016.

[5] https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table, erişim tarihi: 20/08/2019.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN

Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1989

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : mrvciftci@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Isparta Milli Piyango Anadolu Lisesi, 2007

Lisans :Selçuk üniversitesi, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği

Mesleki Deneyim

ASYA Meyve Suyu Fabrikası
(Enstümental Ar-Ge Sorumlusu) 2014-2016

T.C. Aile, Çalışma ve Sosyal Hizmetler Bakanlığı
(İş Müfettişi Yardımcısı) 2016-halen

Yayınları

International Conference on Engineering and Naturel Science (ICENS),
*Adsorption of Certain Pesticides in Apple Juice with Activated Carbon
Produced From Pulp of Pomegranate Peel*, (Mayıs,2016).