

**ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF
KARBONUN ATIKSULARDAKİ 2,4-D VE METRİBUZİN
PESTİSİTLERİNİN ADSORPSİYONUNDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF THE USABILITY OF ACTIVATED
CARBON PRODUCED FROM SUGAR BEET PULP FOR
THE ADSORPTION OF 2,4-D AND METRIBUZIN
PESTICIDES IN WASTEWATERS**

KAZIM SEZER

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliğı Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2010

KABUL VE ONAY

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Üye (Danışman) :.....
Prof. Dr. Zümriye AKSU

Üye :.....
Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

Üye :.....
Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ

Üye :.....
Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

ONAY

Bu tez/...../2010 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil DENİZLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Sevgili eşim zlem'e ve biricik oğlum Kaan'a sevgilerimle...

ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN ATIKSULARDAKİ 2,4-D VE METRİBUZİN PESTİSİTLERİNİN ADSORPSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Kazım SEZER

ÖZ

Bu tez çalışmasında atıksularda yeralan herbisitlerden 2,4-D (2,4-diklorofenoksiasetik asit) ve Metribuzin'in kurutulmuş şeker pancarı küspesinden ısı aktivasyonu ile elde edilen aktif karbona ve ticari aktif karbona adsorpsiyonu kesikli sistemde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Çalışmada öncelikle kurutulmuş şeker pancarı küspesinden 650-750°C sıcaklık aralığında ve azot gazı atmosferinde farklı temas süreleri uygulanarak çeşitli aktif karbonlar elde edilmiş ve bunlardan 2,4-D ve Metribuzin'i en yüksek kapasiteyle adsorplayan çalışma adsorbenti olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda bu aktif karbon ticari aktif karbon ile birlikte adsorbent olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle başlangıç pH'ının, 2,4-D ve Metribuzin'in her bir adsorbentin denge alım değerine etkisi incelenmiş ve her iki adsorbente 2,4-D adsorpsiyonunda çalışma pH'ı 2.0 olarak, Metribuzin için ise 4.0 olarak belirlenmiştir. 2,4-D ve Metribuzin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde, 2,4-D'nin her iki adsorbente adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesine 25°C'da, Metribuzin için ise 45°C'da ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Her bir herbisit-adsorbent sistemi için başlangıç herbisit derişiminin 300 mg/L'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı adsorpsiyon veriminin ise azaldığı saptanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi açısından incelendiğinde, şeker pancarı küspesi aktif karbonunun ticari aktif karbon kadar olmasa da her iki kirleticiyi de oldukça yüksek kapasitede adsorpladığı tespit edilmiştir. Hatta düşük herbisit derişimlerinde şeker pancarı küspesi aktif karbonunun adsorpsiyon veriminin ticari aktif karbon verimine yaklaştığı görülmüştür.

Çalışmaların son aşamasında, adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında her bir herbisit-adsorbent sistemi için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış ve model sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca kinetik

verilerin birinci derece ve ikinci derece görünür (pseudo) kinetik modellere uyumu araştırılarak, her bir modele ait kinetik sabitler bulunmuştur. Her bir herbisit-adsorbent sistemi için derişime bağlı olarak dış taraf kütle aktarım katsayıları ve i difüzyon hız sabiti değerleri de saptanmıştır. Son olarak her bir sistem için adsorpsiyon termodinamik sabitleri termodinamik eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Su kirliliği, pestisit, 2,4-D, Metribuzin, adsorpsiyon, aktif karbon, şeker pancarı küspesi

Danışman: Prof. Dr. ZMİRİYE AKSU, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

INVESTIGATION OF THE USABILITY OF ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM SUGAR BEET PULP FOR THE ADSORPTION OF 2,4-D AND METRIBUZIN PESTICIDES IN WASTEWATERS

Kazım SEZER

ABSTRACT

In this dissertation the adsorption of 2,4-D (2,4-dichlorophenoxy acetic acid) and Metribuzin herbicides, present in wastewaters, on activated carbon produced from dried sugar beet pulp by heat activation and on commercial powdered activated carbon was comparatively investigated in a batch system.

At the first part of the studies, different activated carbons were produced from dried sugar beet pulp at 650-750°C temperature range under nitrogen gas atmosphere applying various contact times. The one, which had the maximum adsorption capacity for both 2,4-D and Metribuzin was selected as working adsorbent. This activated carbon was used together with the commercial activated carbon in the experimental studies as adsorbent.

At adsorption studies, firstly, the effect of initial pH on the equilibrium uptake of 2,4-D and Metribuzin for each adsorbent was investigated and for each adsorbent optimum working pH was determined as 2.0 for 2,4-D and as 4.0 for Metribuzin. The effect of temperature on the adsorption of 2,4-D and Metribuzin indicated that maximum adsorption capacities for each adsorbent were reached at 25°C for 2,4-D and at 45°C for Metribuzin. For each herbicide-adsorbent system it was observed that adsorption capacity increased and adsorption yield decreased with increasing initial herbicide concentration up to 300 mg/L. When the adsorbents are compared due to their adsorption capacities, it was seen that although the adsorption capacity of sugar beet pulp activated carbon was lower than that of commercial activated carbon, the sugar beet pulp activated carbon had a high adsorption capacity for both pollutants. Even it was observed that at low herbicide concentrations the adsorption yield of the beet pulp activated carbon approached to the yield of commercial activated carbon.

At the last step of studies, the Langmuir and Freundlich adsorption models were used to define the adsorption equilibrium of each herbicide-adsorbent system

mathematically and model constants were obtained. In addition, first order and second order pseudo kinetic models were applied to kinetic data of adsorption and kinetic constants belonging to these models were found. For each herbicide-adsorbent system external mass transfer coefficients and internal diffusion rate constants were determined due to the initial herbicide concentration. Finally the thermodynamic parameters of adsorption were calculated by using thermodynamic equations for each system.

Keywords: Water pollution, pesticide, 2,4-D, Metribuzin, adsorption, activated carbon, sugar beet pulp

Advisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU, Hacettepe University, Chemical Engineering Division

TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusunun belirlenmesinde, tezin yürütülmesinde ve tüm çalışmalarımda nder olan sayın hocam Prof. Dr. Zümriye AKSU'ya

Laboratuvar çalışmalarında gerekli malzeme, cihaz ve sarf malzemelerinin teminini sağlayan Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürü Sayın Dr. Ali TAMER ve Müdür Yardımcıları Uzm. A.Faik YILDIRIM ve Dr. Ayşe ÖZDEM ve Bölüm Başkanım Uzm. Ergün CNGER'e,

Laboratuvar çalışmalarımda, destek ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Yenel İŐCAN, Kimyager H. Engin GÜDÜCÜ, Dr. Pelin AKSU, Uzm. Nuran YİGİT, Uzm. Aysel TAKKABULAN, Kimyager Faruk DOğAN ve Uzm. Murat KAHYAOğLU'na

Her türlü imkanından yararlandığım Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ve çalışanlarına,

Son olarak tez çalışmam süresince her zaman büyük destek aldığım eşim zlem SEZER'e ve aileme en içten teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxii
1. GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Su Kirliliği.....	3
2.2. Pestisitlerin Tanımı ve Genel Özellikleri.....	4
2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	6
2.2.2. Pestisitlerin Çevreye Olan Etkileri.....	9
2.2.3. Pestisitlerin Sulara Etkileri.....	11
2.2.4. Dünyada Pestisit Kullanımı.....	11
2.2.5. Türkiye’de Pestisit Kullanımı.....	15
2.2.6. Tez Çalışmasında Kullanılan Pestisitler.....	16
2.2.6.1. 2,4-D.....	16
2.2.6.2. Metribuzin.....	17

2.3.	Adsorpsiyon.....	19
2.3.1.	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	20
2.4.	Adsorbentler.....	21
2.4.1.	Aktif Karbon ve Özellikleri.....	21
2.4.2.	Tarımsal Atık Adsorbentler.....	24
3.	DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI.....	26
3.1.	Adsorpsiyon Kapasitesi.....	26
3.2.	Adsorpsiyon Verimi.....	26
3.3.	Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi.....	27
3.3.1.	Langmuir Modeli.....	27
3.3.2.	Freundlich Modeli.....	28
3.4.	Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi.....	29
3.4.1.	Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Hesaplanması.....	29
3.4.2.	İç Difüzyon Hız Sabitinin Hesaplanması.....	31
3.4.3.	Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması.....	32
3.4.3.1.	Birinci Derece Pseudo Kinetik.....	32
3.4.3.2.	İkinci Derece Pseudo Kinetik.....	33
3.5.	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	33
4.	DENEY SİSTEMİ ve YÖNTEMLERİ.....	36
4.1.	Deneylerde Kullanılan Aktif Karbonlar ve Hazırlama Teknikleri.....	36
4.1.1.	Ticari Aktif Karbon.....	36

4.1.2.	Şeker Pancarı Küspesinden Üretilen Aktif Karbon.....	36
4.2.	2,4-D ve Metribuzin Çözeltilerinin Hazırlanması.....	38
4.3.	Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği.....	38
4.4.	Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı.....	39
4.5.	2,4-D ve Metribuzin Analizleri.....	39
5.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	41
5.1.	Çalışmalarda Kullanılan Şeker Pancarı Küspesi Aktif Karbonunun Seçimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	41
5.2.	Şeker Pancarı Küspesi Aktif Karbonu (Ş.P.K.A.K) Çalışmaları.....	44
5.2.1.	2,4-D'nin Ş.P.K.A.K'na Adsorpsiyonu.....	44
5.2.1.1.	Başlangıç pH'ının Etkisi.....	44
5.2.1.2.	Başlangıç Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi.....	44
5.2.1.3.	Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	45
5.2.1.4.	Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Model Sabitlerinin Bulunması.....	46
5.2.1.5.	Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması.....	50
5.2.1.6.	İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması.....	51
5.2.1.7.	Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması.....	52
5.2.1.8.	Termodinamik Sabitlerin Bulunması.....	55
5.2.2.	Metribuzin'in Ş.P.K.A.K'na Adsorpsiyonu.....	56
5.2.2.1.	Başlangıç pH'ının Etkisi.....	56
5.2.2.2.	Başlangıç Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi.....	56

5.2.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi	57
5.2.2.4. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Model Sabitlerinin Bulunması	58
5.2.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması	62
5.2.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması	63
5.2.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması	64
5.2.2.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması	67
5.3. Ticari Toz Aktif Karbon Çalışmaları	68
5.3.1. 2,4-D'nin Ticari Aktif Karbona Adsorpsiyonu	68
5.3.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi	68
5.3.1.2. Başlangıç Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi	68
5.3.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi	69
5.3.1.4. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Model Sabitlerinin Bulunması	70
5.3.1.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması	74
5.3.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması	75
5.3.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması	76
5.3.1.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması	79
5.3.2. Metribuzin'in Ticari Aktif Karbona Adsorpsiyonu	80
5.3.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi	80
5.3.2.2. Başlangıç Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi	80
5.3.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi	81

5.3.2.4. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Model Sabitlerinin Bulunması	82
5.3.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması	86
5.3.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması	87
5.3.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması	88
5.3.2.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması	91
SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	92
KAYNAKLAR DİZİNİ	100
EKLER	103
EK 1. 2,4-D ve METRİBUZİN ANALİZLERİ	103
EK 2. ÖZGÜL YÜZEY ALANI A'NIN HESAPLANMASI	105
EK 3. BET ANALİZİ	106
EK 4. FTIR ANALİZLERİ	107
ÖZGEÇMİŞ	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu.....	10
Şekil 2.2.	Dünyada tarım ilacı kullanımının pestisit gruplarına göre dağılımı.....	12
Şekil 2.3.	Formülasyon tiplerine göre dünyada tarım ilaçlarının kullanımı.....	13
Şekil 2.4.	Tarım ilaçlarının bölgesel dağılımı.....	14
Şekil 2.5.	Ürünlere göre dünyada tarım ilacı kullanımı.....	14
Şekil 2.6.	2,4-D'nin açık formülü.....	16
Şekil 2.7.	Metribuzin'in açık formülü	18
Şekil 2.8.	Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	21
Şekil 2.9.	Hindistan cevizi esaslı aktif karbonun SEM görüntüsü.....	23
Şekil 2.10.	Aktive edilmiş odun esaslı aktif karbonun SEM görüntüsü.....	23
Şekil 3.1.	C/C ₀ 'a karşı t grafiği.....	31
Şekil 3.2.	q'ya karşı t ^{0.5} grafiği.....	32
Şekil 4.1.	Kül fırını ve yatay kuartz tüp	37
Şekil 4.2.	Azot tüpü ve gaz akış ölçer	37
Şekil 4.3.	Sıcaklık ve karıştırma ayarlı su banyosu	38
Şekil 4.4.	Agilent 1100 HPLC cihazı.....	40
Şekil 5.1.	Şeker pancarı küspesinin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 5.2.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına etkisi.....	44

Şekil 5.3.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına ve % 2,4-D giderimine etkisi	46
Şekil 5.4.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi	47
Şekil 5.5.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 5.6.	25°C'da Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen C/C ₀ 'a karşı t eğrileri	50
Şekil 5.7.	25°C'da Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen q'ya karşı t ^{0.5} eğrileri	51
Şekil 5.8.	25°C'da Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri	52
Şekil 5.9.	25°C'da Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri	53
Şekil 5.10.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda lnK _c ⁰ değerlerinin 1/T ile değişimi	55
Şekil 5.11.	Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına etkisi	56
Şekil 5.12.	Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına ve % Metribuzin giderimine etkisi	58

Şekil 5.13. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi	59
Şekil 5.14. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi	60
Şekil 5.15. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen C/C ₀ 'a karşı t eğrileri	62
Şekil 5.16. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen q'ya karşı t ^{0.5} eğrileri	63
Şekil 5.17. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri	64
Şekil 5.18. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri	65
Şekil 5.19. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda ln K _c ⁰ değerlerinin 1/T ile değişimi	67
Şekil 5.20. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına etkisi	68
Şekil 5.21. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına ve % 2,4-D giderimine etkisi	70
Şekil 5.22. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi	71

Şekil 5.23. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi	72
Şekil 5.24. 25°C'da ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri	74
Şekil 5.25. 25°C'da ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri	75
Şekil 5.26. 25°C'da ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri	76
Şekil 5.27. 25°C'da ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri	77
Şekil 5.28. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda $\ln K_c^0$ değerlerinin 1/T ile değişimi	79
Şekil 5.29. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına etkisi	80
Şekil 5.30. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına ve % Metribuzin giderimine etkisi	82
Şekil 5.31. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi	83

Şekil 5.32. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi	84
Şekil 5.33. 25°C'da ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri	86
Şekil 5.34. 25°C'da ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri	87
Şekil 5.35. 25°C'da ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri	88
Şekil 5.36. 25°C'da ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri	88
Şekil 5.37. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda $\ln K_c^0$ değerlerinin 1/T ile değişimi	91
Şekil 6.1. 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda 100 mg/L başlangıç 2,4-D ve Metribuzin derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D ve Metribuzin miktarlarının zamanla değişim eğrileri	94
Şekil E.1.1. 2,4-D kalibrasyon grafiği (Agilent 1100 HPLC Chem Station)	102
Şekil E.1.2. Metribuzin kalibrasyon grafiği (Agilent 1100 HPLC Chem Station)	103
Şekil E.3.1. Kurutulmuş şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona ait BET analiz sonuçları	105
Şekil E.4.1. Kurutulmuş şeker pancarı küspesine ait FTIR spektrumu	106

Şekil E.4.2. Kurutulmuş şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.....	106
Şekil E.4.3. Kurutulmuş şeker pancarı küspesi ve bu küspeden elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumlarının aynı grafik üzerinde karşılaştırılması.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Pestisitlerin sınıflandırılması.....	9
Çizelge 2.2.	Türkiye tarım ilacı ürün gruplarının yıllara göre satış miktarlarının karşılaştırılması	16
Çizelge 4.1.	Deneylerde kullanılan ticari aktif karbonun özellikleri	36
Çizelge 5.1.	Farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında karbonizasyonu yapılan şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonlarla 2,4-D ve Metribuzin adsorpsiyonlarında elde edilen adsorpsiyon verimleri ..	42
Çizelge 5.2.	Çalışmalarda kullanılan ticari aktif karbonun özellikleri.....	42
Çizelge 5.3.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan 2,4-D miktarları ve % giderim değerleri	45
Çizelge 5.4.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Lagmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	47
Çizelge 5.5.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	48
Çizelge 5.6.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması	49
Çizelge 5.7.	Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	50

Çizelge 5.8. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	51
Çizelge 5.9. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.....	54
Çizelge 5.10. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan Metribuzin miktarları ve % giderim değerleri.....	57
Çizelge 5.11. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri	59
Çizelge 5.12. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri	60
Çizelge 5.13. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması.....	61
Çizelge 5.14. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde dış taraf kütle aktarım katsayıları	62
Çizelge 5.15. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	63

Çizelge 5.16. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.....	66
Çizelge 5.17. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan 2,4-D miktarları ve % giderim değerleri.....	69
Çizelge 5.18. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	71
Çizelge 5.19. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	72
Çizelge 5.20. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması.....	73
Çizelge 5.21. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	74
Çizelge 5.22. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	75
Çizelge 5.23. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.....	78

Çizelge 5.24. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan Metribuzin miktarları ve % giderim değerleri.....	81
Çizelge 5.25. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	83
Çizelge 5.26. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri.....	84
Çizelge 5.27. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması.....	85
Çizelge 5.28. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde dış taraf kütle aktarım katsayıları.....	86
Çizelge 5.29. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri.....	87
Çizelge 5.30. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.....	90

Çizelge 6.1.	25, 35 ve 45°C'da 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda, 100 mg/L başlangıç 2,4-D ve Metribuzin derişiminde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D ve Metribuzin miktarları ve % giderim değerleri.....	93
Çizelge 6.2.	25, 35, 45°C'da 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbon ve Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması ..	92
Çizelge 6.3.	25°C'da farklı derişimlerde 2,4-D ve Metribuzin'in adsorpsiyonunda elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları ile iç difüzyon hız sabitleri.....	96
Çizelge 6.4.	Farklı sıcaklıklarda 100 mg/L 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na yapılan adsorpsiyonunda elde birinci ve ikinci derece kinetik sabitler.....	97
Çizelge 6.5.	25°C'da 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler.....	98
Çizelge E.1.	HPLC ile çalışma koşulları.....	100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

A	Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı (cm^2/cm^3)
b	Langmuir adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon sabiti (L/mg)
C	Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
$C_{ad,den}$	Dengede, adsorbent tarafından adsorplanan bileşen derişimi (mg/L)
C_{den}	Dengede, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
C_o	Başlangıç bileşen derişimi (mg/L)
D	Partikül içi difüzyon katsayısı
k_l	Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dak)
$k_{1,ad}$	Birinci derece kinetik model hız sabiti (1/dak)
$k_{2,ad}$	İkinci derece kinetik model hız sabiti (g/mg.dak)
K	İç difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dak}^{0.5}$)
K_F	Freundlich adsorpsiyon sabiti ($\text{L}^{1/n}\text{mg}^{1-1/n}/\text{g}$)
n	Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
r_p	Partikül yarıçapı (cm)
K_c°	Standart termodinamik sabiti
K_c'	Adsorpsiyon denge sabiti
q	Herhangi bir anda, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
q_{den}	Dengede, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)

$q_{den,den}$	Deneysel olarak bulunan, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
$q_{den,hes}$	Birinci ve ikinci derece kinetik modelden hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
$q_{den,teo,F}$	Freundlich adsorpsiyon modelinden teorik olarak hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
$q_{den,teo,L}$	Langmuir adsorpsiyon modelinden teorik olarak hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
Q°	Langmuir adsorpsiyon modelinde, yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (J/ mol K)
R^2	Korelasyon katsayısı
t	Zaman (dak)
T	Sıcaklık ($^{\circ}$ C, K)
X_0	Çözeltideki adsorbent derişimi (g/L)
ΔG°	Gibss serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)

KISALTMALAR

2,4-D	2,4-diklorofenoksiasetik asit
K.H	Karıştırma hızı
Ş.P.K.A.K	Şeker pancarı küspesi aktif karbonu
LD ₅₀	Deney hayvanlarının % 50'sinin öldüğü doz

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Ülkemizde ve dünyada hızla artan nüfusun yanı sıra gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme çözümlerini giderek zorlaşan boyutlara ulaşan çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Sularda oluşan kirliliğin giderilmesi için yeni kirlilik üretmeyen, daha verimli ve daha ekonomik sistemlerin oluşturulması ve yeni atık artım sistemlerinin kurulması gerekmektedir.

Yoğun ve bilinçsiz bir şekilde kullanılarak çevre kirliliğine neden olan etkenlerden biri de pestisitlerdir. Pestisitler, gıda maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanması sırasında besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir (Turabi, 2007). Pestisitleri, mantarlara karşı kullanılanları fungusitler, bakteri öldürücüler (bakterisitler), akar öldürücüler (akarisitler), böceklere karşı kullanılanları insektisitler, yabancı otlara karşı kullanılanları herbisitler ve çeşitli kemiricilere karşı kullanılanları rodendisitler şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

Türkiye'de ilk defa 1965 yıllarında kullanılmaya başlanan pestisitlerle ürün artışında büyük bir gelişme görülmüştür. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı verilerine göre Türkiye'de her yıl ortalama 30.000 ile 35.000 ton arasında pestisit kullanılmaktadır. Kullanılması kaçınılmaz bir zorunluluk olan pestisitler, toprağa, bitkiye veya tohum uygulama esnasında maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli taşıyıcılar sonucunda önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır (Göktürk, 2007). Kullanılan pestisitlerin bir bölümü buharlaşarak atmosferde kalıcı toksik madde birikimine neden olurken, bir bölümü de fotokimyasal yollarla parçalanarak toksik ya da toksik olmayan maddelere dönüşmektedir. Bir bölümü ise toprakta tutulmakta, toprağı kirletmekte, toprak içerisinde kimyasal olaylar ve mikroorganizmalar tarafından mikrobiyolojik ve kimyasal reaksiyonlar vermektedir. Bitkiler tarafından bünyelerine alınan pestisitler bitki yaprak ve meyvelerinde birikmektedirler. Bu toksik besinleri tüketen bitki ve hayvanlarda akut ve kronik zehirlenme olaylarına rastlanmakta, bünyede biriken pestisitler çeşitli hastalıklara neden olmaktadır (Göktürk, 2007).

Pestisitlerin en önemli olumsuz etkilerinden biride su sistemleri üzerine olmaktadır. Pestisit uygulaması yapılan alanlarda ilaç kalıntıları havaya, toprağa, topraktan yer altı sularına ve yüzey sularına bulaşabilmektedir. Bu durum kullanılabilir su kaynaklarının azalmasına neden olduğu gibi, suda yaşayan canlıları da olumsuz yönde etkilemektedir. Molekül yapıları nedeniyle oldukça kalıcı olan organoklorlu ve organofosforlu pestisitler su ekosistemlerinde çok küçük konsantrasyon değerlerinden başlayarak ileriki aşamalarda biyolojik ve fiziksel birikim yollarıyla zararlı, hatta toksik konsantrasyon değerlerine ulaşabilmektedirler (Gedikli, 2001).

Bu tür kirleticilerin atıksulardan gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biri de aktif karbon adsorpsiyonudur. Fakat bu arıtım sistemi etkin ve verimli olmasına karşın, yatırım ve işletme maliyeti oldukça yüksek olduğu için daha ucuz, verimli ve etkin adsorbentlerin araştırılması ve kullanılması gerekmektedir (Hameed et al., 2009).

Tez çalışmasının amacı, tarımsal faaliyetler esnasında oluşan ve Türkiye’de yoğun olarak kullanılan herbisitlerden 2,4-D ve Metribuzin’in sularda meydana getirdiği kirliliğin şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu ile giderimi ve bulunan sonuçların ticari aktif karbon ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılmasıdır.

Çalışmada öncelikle, şeker pancarı küspesinin 650-750°C sıcaklık aralığında ve inert azot gazı akımında çalışan kül fırınında farklı sürelerde karbonize edilmesi ile aktif karbon üretimi yapılmıştır. Üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri alınmış, BET yüzey alanı Nova 2200 E Surface Area Analyzer cihazı ile ölçülmüş ve ayrıca aktif karbonun yığın yoğunluk değeri de saptanmıştır. Çalışmanın sonraki kısmında 2,4-D ve Metribuzin’in ticari aktif karbon ve şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, sıcaklığın başlangıç pH’ının, adsorbent derişiminin ve başlangıç herbisit derişimlerinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçlar kapasite ve verimlilik açısından karşılaştırılmış ve her bir sistemin matematiksel tanımlaması yapılarak sistemlere ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler saptanmış ve şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon sonuçları ile ticari aktif karbon sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Su Kirliliği

Su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanılmayı sınırlayacak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve yapısında değişikliklere neden olması su kirliliği olarak tanımlanabilir.

Sanayi tesislerinden herhangi bir işlemde geçirilmeden serbest bırakılan sıcak suların akarsulara karışması sonucu oluşan sıcaklık artışı ve renk değişimleri gibi fiziksel değişiklikler; sulara ağır metaller, tuzlar, pestisitler ve deterjanlar gibi bileşiklerin karışması ile oluşan kimyasal değişiklikler ve suya karışan organik materyallerin (kanalizasyon, evsel atıklar, çiftlik gübresi gibi) oluşturduğu değişiklikler suyun kirlenmesine neden olur.

Pestisitler çeşitli yollarla sulara bulaşır. Tarımsal mücadele sırasında su içindeki veya kenarındaki bitkiler veya böceklerin doğrudan ilaçla teması, ilaçlanmış bitki ve toprak yüzeyinden ilaçların yağmur suları ile yıkanması, ilaç endüstrisi atıklarının akar ve durgun sulara boşaltılması, boş ambalaj kaplarının su kaynaklarında yıkanması ile tarım ilaçları sulara bulaşmaktadır. Su ekosistemine giren bir pestisit su flora ve faunasını olumsuz yönde etkilemektedir.

Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birine veya birkaçına atıksu arıtma denir. Bu arıtım işlemi fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik yollarla yapılabilmektedir:

- Fiziksel arıtma; hiçbir kimyasal veya bakteri kullanmadan fiziksel yollarla ve cazibe ile atıksuyun içindeki yağ ve kaba atıkların ızgara ve benzeri düzenekler ile uzaklaştırılmasıdır.
- Kimyasal arıtma; atıksu çökeltme havuzundan geçtikten sonra karıştırma ünitesinde çeşitli kimyasallar eklenerek, bu kimyasalların suyun içindeki kirlenmeler ile reaksiyona girerek çökmesi ile oluşur.

- Biyolojik arıtma; evsel veya endüstriyel atıksuların çeşitli bakteriler yardımı ile biyolojik olarak parçalanması ile gerçekleşir.

2.2. Pestisitlerin Tanımı ve Genel Özellikleri

Pestisitler; bitki hastalıkları, zararlı böcekler ve yabancı otlar gibi tarımsal ürünlerin azalmasına neden olabilecek çeşitli etmenlere karşı kullanılan kimyasal bileşiklerin hepsine birden verilen genel bir isimdir. “Biyosit” olarak da isimlendirilen pestisit kelimesi, Latince kökenli olup kısaca “hastalık öldürücü” anlamına gelmektedir. Tam olarak tanımlamak gerekirse pestisitler; besin maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanmaları sırasında besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir.

Pestisitlerin tarım ürünlerinin verimliliğinin artırılmasında, yüksek kalitede olmasında ve bazı böceklerle yayılan bitki hastalıklarının kontrolünde önemli rolleri vardır. Pestisitler ayrıca: sıtma sarı humma, veba, tifo ve tifüs gibi bulaşıcı hastalıkların vektörlerine karşı mücadelede kullanılmakta ve insanı bu tehlikelerden korumaktadır. Tarım alanları dışında pestisitler; depolanmış ürünlerin korunmasında, orman ağaçlarına zarar veren böceklerle karşı, su kanallarında akışı engelleyen ve demiryolu ulaşımını güçleştiren otlara karşı da geniş çapta kullanılmaktadır (TÇSV, 1998). 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 (Uslu ve Türkman, 1987). Pestisitlerin neden olduğu problemleri şöyle sıralamak mümkündür (Öztürk, 1990; Tok, 1997):

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 ve
- Kullanıcılar açısından güvenilir olmalıdır (DPT, 2001; Dix, 1981).

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 (Öztürk, 1990).

2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler;

- A- Formülasyon şekillerine göre,
- B- Kullanma tekniğine göre,
- C- İlacın fiziki haline göre,
- D- Kullanıldıkları zararlı grubuna göre,
- E- Etki şekillerine göre,
- F- Zararlıların biyolojik dönemine göre,
- G- Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre,
- H- Kimyasal yapılarına göre,
- I- Bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırılabilir.

A- Formülasyon şekillerine göre pestisitler

1. Toz ilaçlar (DP),
2. Islanabilir toz İlaçlar (WP),
3. Kuru tohum İlaçları (DS),
4. Suda çözünen tozlar (SP),
5. Solüsyonlar veya sulu çözeltiler (SL),
6. Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC),
7. Yazlık ve kışlık yağlar (Beyaz ve sarı yağlar),
8. Granüller (GR),
9. Pelletler,
10. Aerosoller (AE),
11. Zehirli yemler (RB),
12. Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar,
13. Gübre karışımları,
14. Akıcı konsantreler (FS),
15. Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları,
16. Çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formülasyonları (ULV) olarak sınıflandırılır.

B- Kullanma tekniğine göre pestisitler

1. Doğrudan kullanılan ilaçlar,
2. Su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar olarak sınıflandırılır.

C- İlacın fiziki haline göre pestisitler

1. Katı formülasyonlar,
2. Sıvı (likit) formülasyonlar olarak sınıflandırılır.

D- Kullanıldıkları zararlı grubuna göre pestisitler

1. Böcekleri öldürenler (İnsektisitler),
2. Fungusları öldürenler (Fungisitler),
3. Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungistatikler),
4. Yabancı otları öldürenler (Herbisitler),
5. Örümcekleri öldürenler (Akarisitler),
6. Bakterileri öldürenler (Bakterisitler),
7. Yaprak bitlerini öldürenler (Afisitler),
8. Kemiricileri öldürenler (Rodentisitler)
9. Nematodları öldürenler (Nematisitler),
10. Salyangozları öldürenler (Molluskisitler),
11. Algleri öldürenler (Algisitler),
12. Kuşları öldüren veya kaçırılanlar (Avenisitler)
13. Kaçırıcılar (Repellentler),
14. Çekiciler (Atraktanlar) olarak sınıflandırılır.

E- Etki şekillerine göre pestisitler

1. Bitkide

- 1.1. Sistemikler,
- 1.2. Yarı sistemikler,
- 1.3. Sistemik olmayanlar,

2. Zararlıda

- 2.1. Mide zehiri,
- 2.2. Değme (temas) zehiri,
- 2.3. Solunum (teneffüs) zehiri olarak sınıflandırılır.

F- Zararlıların biyolojik dönemine göre pestisitler

1. Larvaları öldürenler (Larvisitler),
2. Yumurtaları öldürenler (Ovicitler),
3. Hem yumurtaları hem de larvaları öldürenler (Ovalarvisitler),
4. Erginleri öldürenler olarak sınıflandırılır.

G- Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre pestisitler

1. Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar,
2. Orman zararlılarına karşı kullanılanlar,
3. Kerestelerin korunmasında kullanılanlar,
4. Depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar,
5. Ev böceklerine karşı kullanılanlar,
6. Hastalık ve vektörlerine karşı(karasinek, sivrisinek) kullanılanlar,
7. Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanılanlar olarak sınıflandırılır.

H- Kimyasal yapısına göre pestisitler

1. Doğal organik pestisitler

(Bu grupta Rotenonlar, Pyrethrum, Nikotin, Allethrin bulunmaktadır.)

2. Sentetik organik pestisitler

(Bu grupta ise Organaklorürler, Organafosfatlar, Organosülfürler, Karbamatlar yer almaktadır.)

3. Anorganik pestisitler

(Bu grupta Civalı pestisitler, Arsenikli pestisitler, Bakırlı pestisitler, Florürlü pestisitler, Elementer kükürt bulunur.) olarak sınıflandırılır.

I- Bileşimindeki etkili madde grubuna göre

Bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırma Çizelge 2.1.'de verilmiştir (Öztürk, 1990).

Çizelge 2.1.Pestisitlerin sınıflandırılması

1. İnsektisitler A-Klorlanmış hidrokarbonlar B-Organik fosforular C-Karbamatlar D-Sentetik pretroidler E-Bakteriler F-Diğerleri	C-Dinitrofenol ve esterler D-Kükürtlüer E-Organik kalay F-Diğerleri	F-Nitro bileşikleri G-Diğerleri 3.2.Sistemik fungusitler A-Anilidler B-Benzimidazoller C-Morfolinler D-Piperazinler E-Pirimidinler F-Triazoller G-Diğerleri	4. Herbisitler A-Fenoksi bileşikler B-Benzoik asitler C-Pikolinik D-Klorlu alifatik asitler E-Karbamatlar F-Dinitramin anilinler G-Anilidler H-Üre bileşikleri I-Triazinler J-Urasiller K-Nitrofenol ve türevleri L-Diğerleri
2. Akarasitler A- Halojen ve oksijenliler B- Amin ve hidrazin türevleri	3. Fungusitler 3.1. Koruyucu fungusitler A-Bakırlılar B-Kalaylılar C-Kükürtlüer D- Ditiyokarbamat E-Fitalimidler		

2.2.2. Pestisitlerin Çevreye Olan Etkileri

Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan pestisitler havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir.

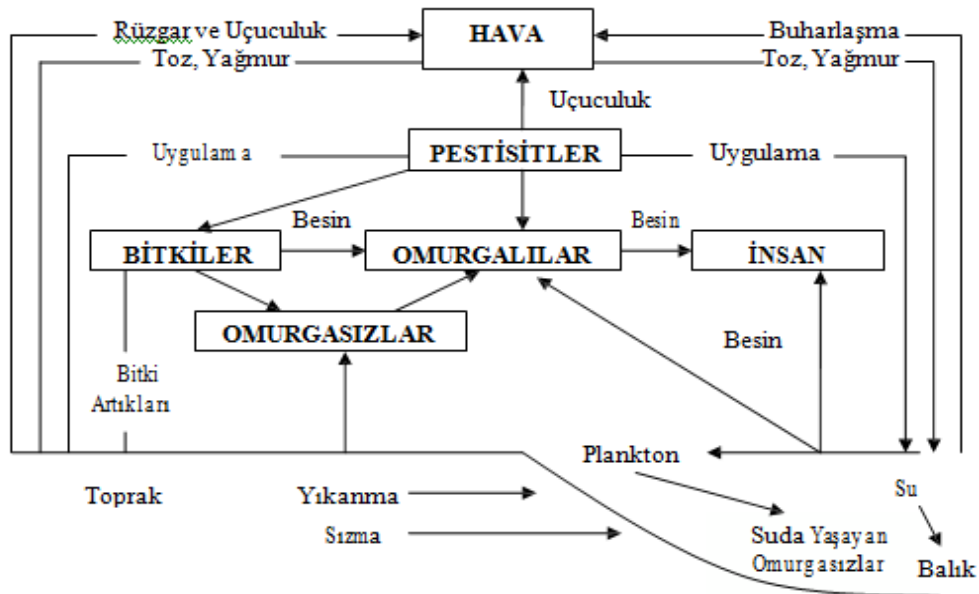
Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgarlarla taşınabilir; yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer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

Toprak ve bitki uygulamalarından sonra toprak yüzeyinde kalan pestisitler, yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğer su kaynaklarına ulaşabilirler. Eğim, bitki örtüsü, formülasyon, toprak tipi ve yağış miktarına bağlı olarak taşınan pestisitler, bu

sularda balık ve diğer omurgasız su organizmalarının ölmesine; bu organizmalardaki pestisit kalıntısının insanların gıda zincirine girmesi ve kontamine olmuş suların içilmesiyle kronik toksisitenin oluşmasına neden olurlar.

Toprağa geçen pestisitler güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal degradasyona, bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik degradasyona uğramakta; toprak katı maddeleri (kil ve organik madde) tarafından adsorlanıp desorplanmakta veya kimyasal degradasyona uğramaktadırlar. Toprak içine geçmiş pestisitler kapiller su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınmakta ve buradan havaya karışabilmektedir. Toprağın yapısı, kil tipi ve miktarı, organik madde içeriği, demir ve alüminyum oksit içeriği, pH'ı ve toprakta var olan baskın mikroorganizma türleri tüm bu olayları etkileyen faktörlerdir. Toprakta pestisit tutulmasıyla hareketi ve biyolojik alımı engellenmekte ve çeşitli şekillerde degradasyonu ile ya toksik özelliğini kaybetmekte ya da daha toksik metabolitlerine dönüşebilmektedir (Yücel, 2009).

Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu çok yönlü ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Pestisit kalıntılarının dolaşımında en önemli üç etken atmosfer, toprak ve sudur. Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu

2.2.3. Pestisitlerin Sulara Etkileri

Pestisitler su ortamına doğrudan uygulanma, rüzgârla taşınma, uygulandığı alanlardan yüzeysel akışlarla girer ve daha sonra su hareketleri ve rüzgarla dağılır. Bazı pestisitler suda istenmeyen algler ve omurgasızların kontrolü için doğrudan suya uygulanabilmektedir. Pestisit kullanılmış alanlardaki ilaçların, yağmur suları ile toprak alt sularına veya ırmaklara karışması yoluyla da çeşitli pestisitler suda yaşayan bitki ve böceklere ulaşmaktadırlar. Ayrıca havadaki ilaç zerrecilerinin rüzgarla sulara taşınması veya pestisit üretimi yapan fabrika atıklarının durgun veya akarsulara boşaltılması sonunda denizler pestisitlerle kirlenmektedir. Uygulama aletlerinin ve boş ambalaj kaplarının yıkanıp temizlenmesi sırasında da ilaç atıkları sulara karışmaktadır.

Bir su ekosistemine ulaşan pestisit su içinde dağılışı ilacın stabilitesine, formülasyonuna ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı organik pestisitlerin suda erime ve homojen şekilde dağılma özelliği çok yüksektir. Buna karşılık bazı inorganik tuzlar suda çözünmeden çökmektedirler.

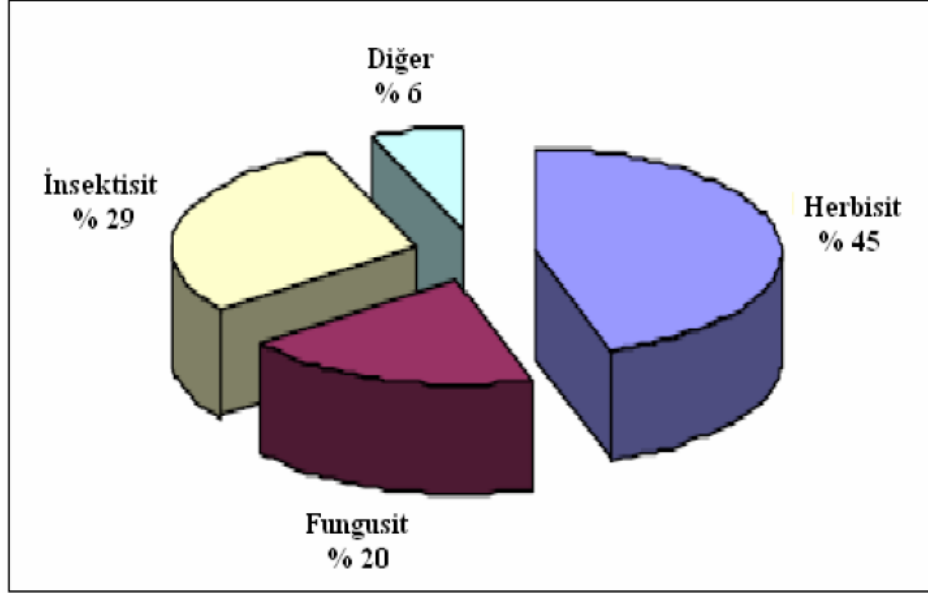
Pestisit kalıntılarının suda eser miktarda bulunması halinde bile suda yaşayan canlıların besin zincirinde çok önemli yeri olan zoo ve phyto planktonun gelişmeleri önlenir. Sudaki organizmaların ilacı absorbe veya metabolizma etmesi, sudaki pestisit seviyesine, organizmanın fizyolojisine, sıcaklığına ve daha önceden bünyede mevcut ilaç kalıntısına bağlıdır. Pestisitlerin etkisiyle ölen organizmalar dibe çökerek birikirler. Çürüme esnasında açığa çıkan CO₂ veya zehirli gazlar diğer suda yaşayan organizmalara da zarar verir (Özcan, 2003).

2.2.4. Dünyada Pestisit Kullanımı

Modern tarımsal uygulamalarda özellikle son yarım asırlık süre içinde çeşitli hastalıklara karşı kimyasal ilaçların kullanılması kolay, ucuz ve pratik olarak görüldüğünden, pestisit kullanımı da sürekli boyutlarda artış göstermektedir. Dünya pestisit üretimi yıllık 3 milyon ton civarındadır. Yıllık satış tutarı da ortalama 30 milyar Euro'yu bulmaktadır (Anonim, 2000).

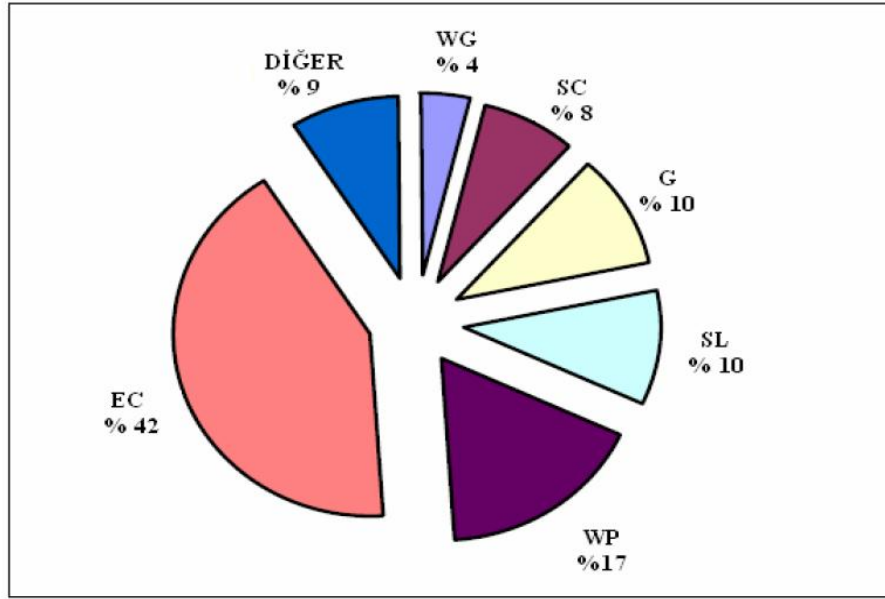
Pestisit gruplarına göre tarım ilaçlarının kullanımına bakıldığında, herbisitler tarım ilaçları içinde %45'lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu %29 ile insektisitler

izlemekte, fungusitlerin ise %20'lik bir payı bulunmaktadır. Herbisitler ve insektisitler toplam pestisit kullanımının %70'in üstünde bölümü kapsarken, diğer pestisit grupları ise ancak %6'lık bir paya sahiptir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Dünyada tarım ilacı kullanımının pestisit gruplarına göre dağılımı (Özmen ve diğ., 2006)

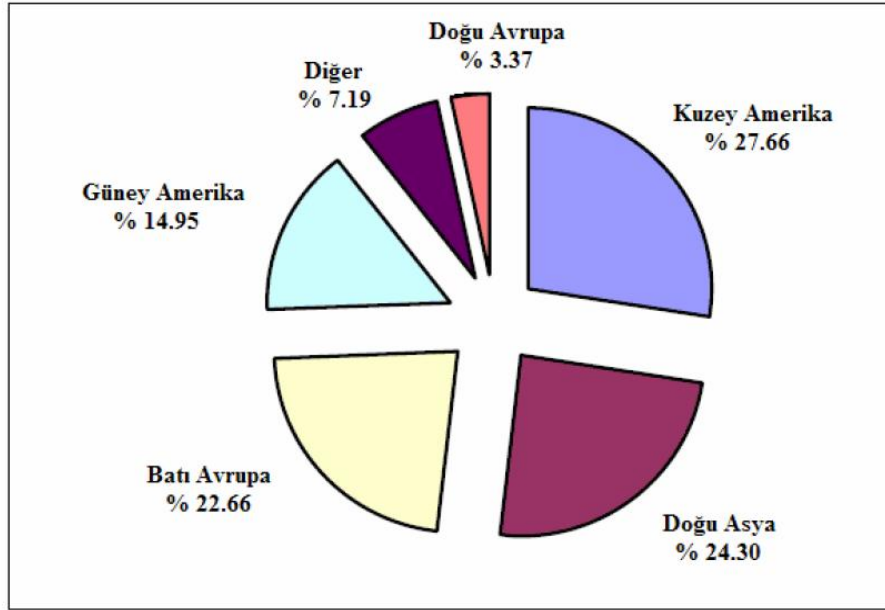
Şekil 2.3.'den formülasyonlarına göre pestisit kullanımına bakıldığında EC (emülsiyon konsantre) formülasyonlu sıvı ilaçların en büyük kullanım alanına sahip olduğu görülmektedir. Bu arada WP (ıslanabilir toz) formülasyonlu ilaçların giderek yerlerini suda dağılılabılır granül ve akıcı sıvı formülasyonlara bıraktığı görülmektedir.



Şekil 2.3. Formülasyon tiplerine göre dünyada tarım ilaçlarının kullanımı (Özmen ve diğ., 2006)

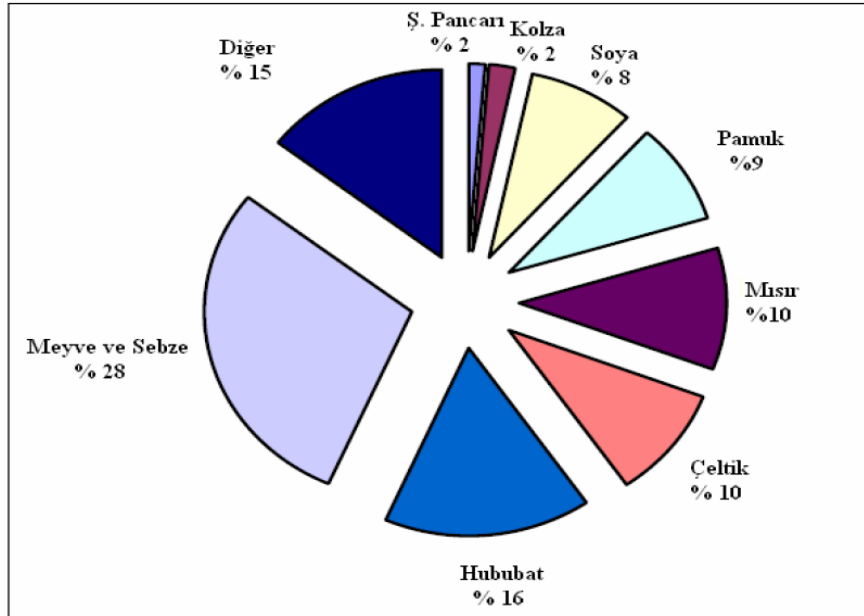
Dünya pestisit üretiminin tamamına yakını Batı Avrupa Ülkeleri ve ABD tarafından gerçekleştirilmektedir. Batı Avrupa pazarının 1998-2004 yılları arasında %4,6'lık bir değerle gelişeceği tahmin edilmektedir. Syngenta ve Bayer firmaları Batı Avrupa Pazarının 1/3'ünden fazlasını ellerinde bulundurmaktadır. 2003 yılında Batı Avrupa'da en çok kullanılan pestisit grubu %46 ile yabancı ot ilaçlarıdır. Bunu %31 ile fungusitler izlemektedir. Son yıllarda biopestisitlerin kullanımı da, özellikle Almanya'da yeşiller hareketi ve büyük araştırma geliştirme programlarının desteklenmesi ile önemli ölçüde artmaktadır.

2003 yılı verilerine göre dünya genelinde tarım ilaçlarının kullanımının bölgesel dağılım oranları ise Şekil 2.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Tarım ilaçlarının bölgesel dağılımı (Özmen ve diğ., 2006)

Yine 2003 yılı verilerine göre pestisitlerin dünyada yetiştirilen ürünlerdeki kullanım yüzdelerine bakıldığında, pestisitlerin en çok meyve ve sebze (%28,7) ve hububat (%16) üretiminde kullanıldıkları olduğu görülmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Ürünlere göre dünyada tarım ilacı kullanımı (Özmen ve diğ., 2006)

2.2.5. Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Türkiye’de kullanılan pestisitlerin hammaddesi ya yurt içinde imal edilmekte ya da yurt dışından ithal edilmektedir. Son yıllarda ülkemizde yeni tesislerin kurulması ithal edilen preparat miktarının kısmen azalmasına yardımcı olmuştur. Dünya Tarım Örgütü tarafından verilen bilgilere göre (FAO), ülkemizde kullanılan ortalama ilaç miktarı birçok ülkenin gerisinde bulunmaktadır. 1990 yılında ABD toplam pestisit kullanımı 293.000 ton, Fransa’da 41.200 ton, Almanya’da 24.981 ton, Yunanistan’da 31.593 ton, İtalya’da 42.760 ton, İngiltere’de 30.300 ton ve Türkiye’de ise 34.055 ton’dur. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı verilerine göre, Türkiye’de ortalama her yıl 30.000 ile 35.000 ton arasında tarımsal ilaç kullanılmaktadır (Göktürk, 2007).

Türkiye’de birim alana kullanılan ilaç miktarı gelişmiş ülkelere göre çok düşük düzeyde kalmaktadır. Ülkemizde hektara kullanılan ilaç miktarı 0.5 kg iken bu miktar Fransa ve Almanya’da 4.4 kg, İtalya’da 7.6 kg, Hollanda’da 17.5 kg, Yunanistan’da 6.0 kg, Belçika’da 10.7 kg’dır (Özmen ve diğ., 2006).

Türkiye’de ilaç kullanımı daha çok polikültür tarımının yapıldığı Akdeniz ve Ege bölgesinde yoğunlaşmaktadır. Eldeki verilere göre Türkiye’de yıllık pestisit tüketiminin %40’ı Adana, İçel ve Antalya olmak üzere üç ilde yoğunlaşmaktadır. İzmir ve yöresi de bu değerlere ilave edildiğinde bu oran %65’i aşmaktadır (Özmen ve diğ., 2006).

Türkiye’de tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının %47 ‘si pamuk, %20’si ise meyve pazarında yer almaktadır. İnsektisit satışlarında %40 ile organik fosforlular en büyük pazardır. İnsektisit satışlarının %21’ini sentetik pretroidler kapsamakta olup, bu grubun en önemli aktif maddeleri arasında cypermethrin, lambda cyhalothrin, tralomethrin, zetacypermethrin yer almaktadır. Karbamatlar da geniş kullanım alanı bulmakta olup, bu gruptaki en önemli aktif maddeler ise carbosulfan ve furathiocarb’dır (Özmen ve diğ., 2006).

Çizelge 2.2.’den görüleceği gibi Türkiye pestisit pazarı 2006 yılında 195 milyon Euro satış hacmine ulaşmış ve bu değer %39’unu insektisitler, %29’unu herbisitler, %23’ünü fungusitler ve % 9’unu da diğer ürünler oluşturmuştur (Kantarci, 2007).

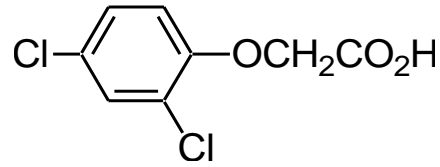
Çizelge 2.2. Türkiye tarım ilacı ürün gruplarının yıllara göre satış miktarlarının karşılaştırılması (milyon Euro) (Kantarıcı, 2007)

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
İnsektisit	82.0	82.9	74.5	66.2	61.5	58.5	64.6	76.7
Fungusit	45.0	41.6	26.0	34.3	35.2	33.2	37.4	45.0
Herbisit	60.0	46.2	38.1	40.3	42.9	40.3	52.3	56.2
Diğer	7.5	11.6	12.0	17.2	16.4	17.4	15.4	16.7
Toplam	194.5	182.3	150.6	158.0	156.0	149.4	169.7	194.6

2.2.6. Tez Çalışmasında Kullanılan Pestisitler

2.2.6.1. 2,4-D

IUPAC'a göre 2,4-D'nin kimyasal ismi 2,4-dichlorophenoxy acetic acid'dir. 2,4-D'nin kapalı formülü $C_8H_6Cl_2O_3$ 'dür. 2,4-D'nin açık formülü ise Şekil 2.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. 2,4-D'nin Açık Formülü

Ticari isimleri;

Agricorn D (FCC)

Capri (Makteshim-Agan)

Damine(Agriphar)

Deferon (Milenia)

Dicotox (Bayer CropScience)

U 46 D (BASF)'dir.

Fiziksel Özellikleri;

2,4-D hafif fenol kokulu beyaz renkli tozudur. Molekül ağırlığı 221.0'dir. Erime noktası 140.5°C'dir. 2,4-D'nin sudaki çözünürlüğü ise 620 mg/l (25°C)'dir.

2,4-D hormon özellikli, transloke olabilen sistemik seçici herbisittir. Uzun süre kararlıdır. Asit metallere karşı hafif koroziftir. Alkali metal ve aminlerle birlikte suda çözünür tuz oluşturur. Ester ve tuzları da herbisit olarak kullanılmaktadır (Worthing, 1987).

2,4-D'nin formulasyon tipleri; 2,4-D'nin EC, GR, SP, SL formülasyonları mevcuttur.

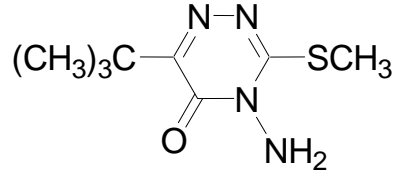
Kullanım alanları; Seçici toprak herbisiti olup, çıkış sonrası etkinliği vardır. Hububattaki yabancı otlara ve bazı odunsu yabancı otlara karşı kullanılır. Ayrıca bitkilerde gelişim düzenleyici olarak da kullanılmaktadır.

Toksikolojik özellikleri; Yutma, soluma ve cilde temas ile absorbe olur. Bu etkili maddenin sentezlenme aşamasında dioksinlerle bulaşabilme tehlikesi vardır. Bilindiği gibi dioksinler hem çok zehirli ve hem de kanser yapıcılık riski olan bileşiklerdir (Blair, 2002). Bu sorun nedeniyle birçok ülke, örneğin ABD, ülkelerinde tüketilecek 2,4-D'li preparatların dioksinlerden arındırılmış olma koşulunu getirmiştir. (Ware, 1994). Ancak Türkiye'de böyle bir koşul yoktur. Yapılan bir çalışmadan elde edilen sonuçlar, ülkemizde tüketilen 2,4-D'li preparatlarda dioksin kirlenmesi olabileceği kuşkusunu akla getirmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme suyu için belirlenen tüzüğe göre 1L içme suyunda max. 2,4-D miktarı konsantrasyonu 20 µg olmalıdır (Gupta et al., 2006).

2.2.6.2. Metribuzin

IUPAC'a göre Metribuzin'in kimyasal ismi 4-amino-6-*ter-butyl*-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one'dir. Kapalı formülü C₈H₁₄ N₄OS'dir.

Metribuzin'in açık formülü Şekil 2.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Metribuzin'in Açık Formülü

Ticari isimleri;

Lexone (DuPont)

Aliso (Cequisa)

Major(Crop Health)

Sencor (Bayer Croscience)

Metiroc (Rocca)'dur.

Fiziksel Özellikleri;

Karakteristik kokulu beyaz renkli kristal şeklindedir. Molekül ağırlığı 214.3'dür. Erime noktası 126.2°C'dir. Metribuzin'in sudaki çözünürlüğü ise 1050 mg/l (20°C)'dir (Singh, 2009).

Metribuzin'in formülasyon tipleri; Metribuzin'in SC, WG, WP formülasyonları mevcuttur.

Kullanım alanları; Metribuzin hassas bitki türlerinde fotosentezi önleyen bir triazin herbisitidir. Geniş yapraklı yabancı otların çimlik alanlarda, kuşkonmaz, pancar, soya, patates, sebze bahçelerinde ve nadasa bırakılmış arazilerde yok edilmesinde kullanılır. (Worthing, 1987).

Toksikolojik özellikleri; Metribuzin ağız yoluyla alındığında az zehir etkisi gösterir. Kobaylarda LD50 değerleri 2200-2345 mg/kg vücut ağırlığı arasında, farelerde 698-711 mg/kg vücut ağırlığı arasında ve domuzlarda 245 ile 274 mg/kg vücut ağırlığı arasında olduğu rapor edilmiştir. Solunum yoluyla alındığında

oldukça fazla zehir etkisi göstermektedir.

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen bir yüzeye tutunma olayıdır. Birikim gösteren maddeye adsorban, adsorplayan katıya adsorbent denilmektedir.

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözültideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Şekil 2.9.'da katı faz üzerinde adsorpsiyon şematik olarak gösterilmiştir.

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır:

1- Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar.

2- Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

3- İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak

yüzeğe tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

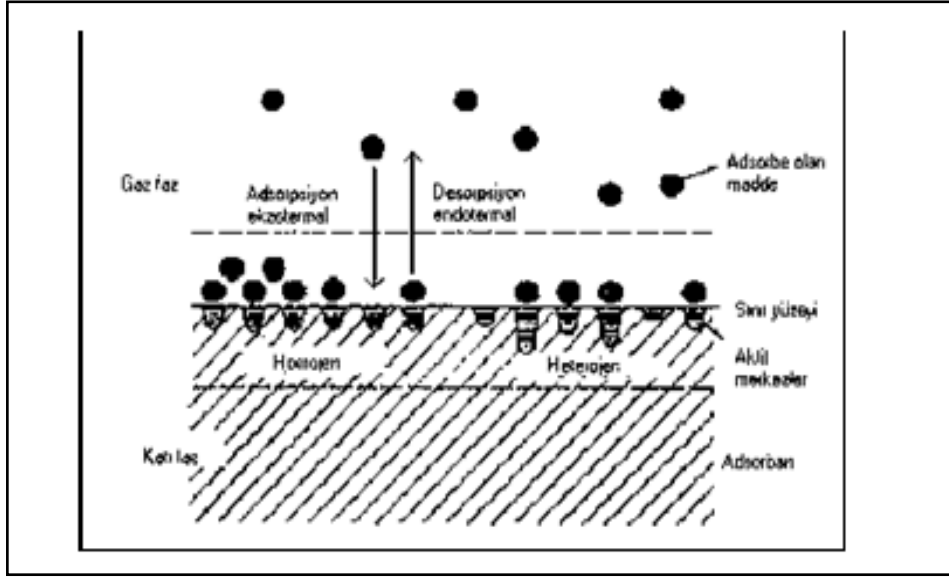
2.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon birçok parametre ile doğru veya ters orantılı olarak değişmektedir. Parametreleri değiştirerek adsorpsiyonu başlatmanın ve ya durdurmanın mümkün olmasının yanında aynı zamanda adsorpsiyon hızı ve kapasitesini de büyük ölçüde değiştirmek mümkündür. Adsorpsiyona etki eden parametreler başlıca üç grup altında incelenir.

Adsorbentin Özellikleri: Adsorplama işlemini yapacak olan maddenin yüzey yükü, molekül yapısı, yüzey özelliği, yüzey alanı gibi özellikleri adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Adsorpsiyonun fizikokimyasal yapısının adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının, adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, özellikli yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir (Weber, 1972; Treybal, 1980).

Adsorplananın Özellikleri: Adsorplananın derişim, yük, çözünürlük, kimyasal yapı, molekülündeki fonksiyonel gruplar, moleküler boyut ve polarite gibi özellikleri adsorpsiyon dengesini etkilemektedir.

Adsorpsiyon Çözeltisinin Özellikleri: Adsorpsiyon sürecinin gerçekleşeceği çözeltinin özellikleri adsorpsiyon dengesinin tanımlanmasında önemli bir rol üstlenir. pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyon derişimleri, ortamın iyonik gücü gibi pek çok parametre adsorpsiyon hız ve kapasitesini etkiler. Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik yani reaksiyon sırasında dışarıya ısı veren tepkimelerdir. Bunun neticesinde adsorpsiyon verimi ile sıcaklık arasında ters orantı vardır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı yoğunlaşma veya kristalleşme ısı ile eşdeğerde, kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı ise kimyasal reaksiyon ısısına eşdeğerdedir. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak miktarları değişen hidrojen ve hidronyum iyonları oldukça kuvvetli adsorplanır.



Şekil 2.8. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemler

2.4. Adsorbentler

Atıksu arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan, adsorpsiyonda kullanılan katı maddeye adsorbent adı verilir. Adsorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan adsorbentler içinde başta aktif karbon olmak üzere silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killer ve bazı oksitler sayılabilir.

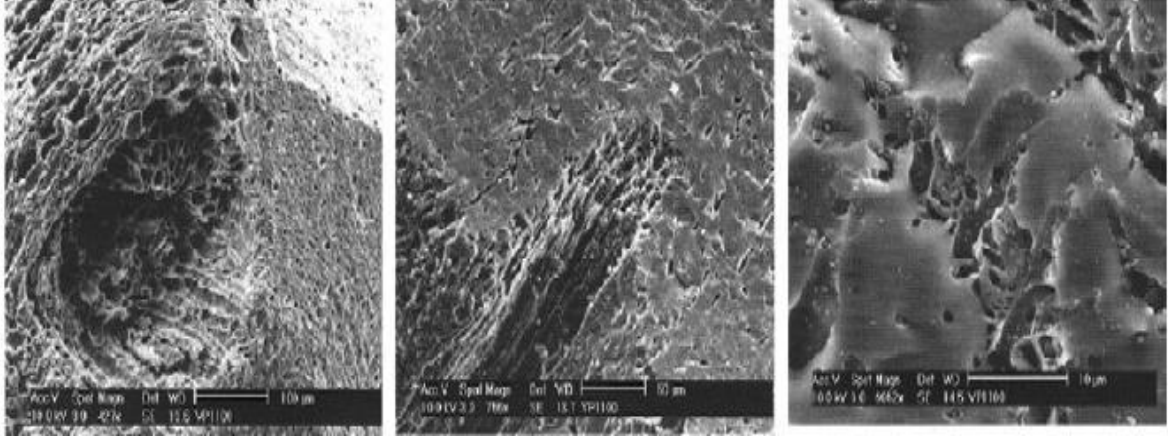
Adsorpsiyonda adsorbentin rolü, adsorplanacak türleri seçici bir şekilde adsorplayabilecek yüzey alanı sağlamaktır. Ayrıca adsorbentin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması da aranılan en önemli özelliklerindedir. Bu özellik, adsorpsiyon için gerekli reaktör tasarımının yapılmasında ve tesis maliyetinin belirlenmesinde yarar sağlayacaktır. Yüksek kapasiteli adsorbentler elde etmek için genelde mikro gözenek boyutuna sahip malzemeler kullanılır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları genellikle gözenekler içerisindeki difüzyon ile kontrol edildiğinden, bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir (Pollard et al.,1992).

2.4.1. Aktif Karbon ve Özellikleri

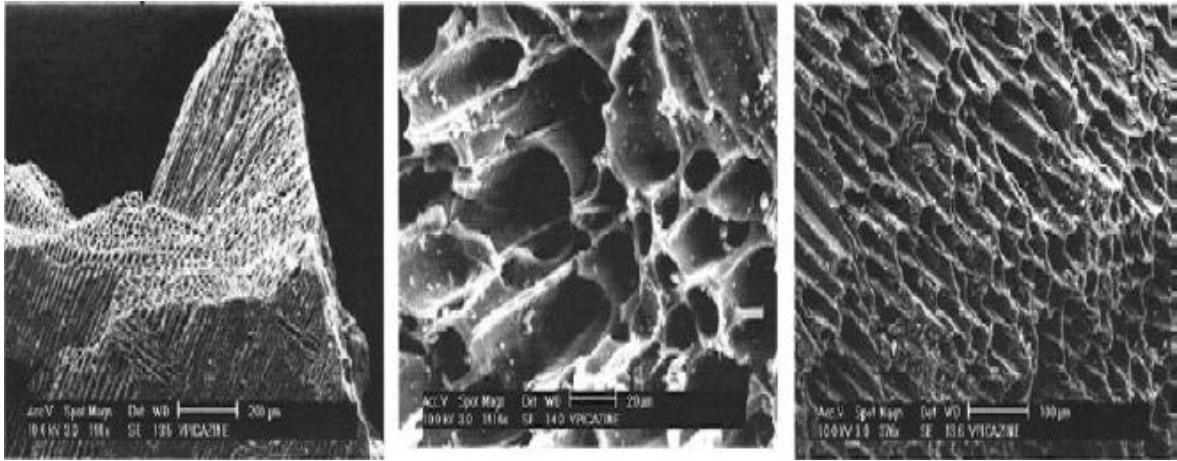
Aktif karbon, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısı ile atık sulardaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan en popüler adsorbenttir ve doğal ve sentetik çok sayıda organik hammaddeden üretilebilmektedir (Ip et al., 2008).

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbentler arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbentlerin en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Aktif karbon temelde fosil maddeler, biyolojik kökenli maddeler ve karbon içeren endüstriyel atıklardan üretilmektedir. Odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu, yağ ürünlerinden elde edilen karbonlar başlıca ticari aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerdir (Mudoga et al., 2008 ; Dursun et al., 2005).

Aktif karbon temelde fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntem ile üretilmektedir. Fiziksel aktivasyonda aktif karbonun hazırlanması genellikle iki basamakta yapılır. İlk basamakta biyolojik kökenli maddeler havasız ortamda ve kimyasal katkı maddeleri olmaksızın piroliz elde edilir. Bu aşamada makro gözenekler oluşur. İkinci basamakta karbonizasyon ürünü seçilmiş gaz atmosferinde (karbondioksit, su buharı, azot) ve 700-1100°C arasında aktifleştirilir, sonra su ya da hava ile soğutulur ve yapıda makro ve mikro gözenekler oluşur. Makro gözenekler 1000 Å'dan daha büyük kanallar olup, taneciğin yüzeye yakın bölümlerinde yer alırlar. Mikro gözenekler ise, 10-1000 Å çapında olup, makro gözeneklerin dallanmasıyla oluşur. Mikro gözenek miktarı, aktivasyon işlemi basamağına bağlıdır. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesinde hammadde bir kimyasal madde (KOH, ZnCl₂, H₃PO₄..) ile karıştırılarak 600-900°C'da azot atmosferinde aktive edilir. Fiziksel aktivasyonda büyük boyutlu endüstriyel uygulamalarda kullanılan daha düşük yüzey alanına sahip ucuz aktif karbon üretilmektedir. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise daha spesifik uygulama alanı bulan yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilmektedir. Şekil 2.9.'da hindistan cevizi esaslı aktif karbonun taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri verilmiştir. Şekil 2.10.'da ise aktive edilmiş (kimyasal aktivasyon) odun esaslı aktif karbonun SEM görüntüleri verilmiştir. Birinci şekildeki aktif karbonun dış yüzeyi, diğer aktif karbona kıyasla daha az gözenekli ve gözenek çapı daha küçüktür. Bu farklılığı yaratan hammaddelerin farklı olmasının yanında ikinci şekildeki aktif karbonun kimyasal aktivasyonla aktive edilmesi olabilir (Newcombe and Dixon, 2006).



Şekil 2.9. Hindistan cevizi esaslı aktif karbonun SEM görüntüsü (Newcombe and Dixon, 2006)



Şekil 2.10. Aktive edilmiş (kimyasal aktivasyon) odun esaslı aktif karbonun SEM görüntüsü (Newcombe and Dixon, 2006)

Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilirler. Bunlar;

1. Toz halindeki aktif karbonlar,
2. Granüle aktif karbonlar,
3. Pellet halindeki aktif karbonlardır.

Granüler ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atıksuları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atıksuları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır.

2.4.2. Tarımsal Atık Adsorbentler

Tarımsal atıklar bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atık ve artıklardır. Üretilen katı atıkların miktarı ve içerik özellikleri topluluk ya da toplumların sosyoekonomik özellikleri, beslenme alışkanlıkları, gelenekler, coğrafya, meslekler ve iklim gibi değişik şartlardan etkilenmektedir.

Tarımsal atıklar, bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve adsorpsiyon dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar.

Bitkisel Üretim Sonucu Oluşan Atıklar

Ekili alan, orman, nadas alanı, meyve ve sebze ekili alanlarda yapılan bitkisel üretimler sonucunda ürün olarak nitelendirilemeyen bitkisel kütle atık olarak değerlendirilir. Bu atıklar saman, sap, sömek, kabuk, çekirdek, budama atığı olarak gruplandırılabilir. Atık miktarı üretim alanının büyüklüğü ile orantı gösterir. Fakat teorik atık miktarı ile gerçek atık miktarı birbirini tutmamaktadır. Atık miktarını önemli ölçüde etkileyen faktör verimdir.

Hayvansal Üretim Sonucu Oluşan Atıklar

Hayvansal üretim sonucu oluşan atıklar hayvan dışkıları ve kesim işlemi sonucu kalan iç organlardır. Hayvan dışkıları yakıt olarak (tezek) ve gübre olarak kullanılmaktadır. İç organlardan oluşan atıklar ise kompost gübre olarak kullanımı mümkündür.

Tarım Ürünlerinin İşlenmesi Sonucu Oluşan Atıklar

Tarım ürünlerinin doğrudan kullanıma geçmeden önceki işlemleri (öğütme, ayıklama, kurutma...) sonucu ortaya çıkan atıklardır. Bunlar sap, saman, kabuk, çekirdek gibi kullanımı olmayan atıklardır. Bu atıklar günümüzde sıklıkla hayvan yemi ve yakacak olarak kullanılmaktadır.

Çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan bu atıkların adsorbent olarak kullanılabilme özellikleri dikkati çekmektedir. Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır.

Son yıllarda tarımsal atıklar içinde adsorbent olarak ağır metal ve boyarmadde adsorpsiyonunda başarıyla kullanılan şeker pancarı küspesi de önemli bir yer tutmaktadır.

Şeker Pancarı Küspesi ve Özellikleri

Şeker endüstrisinin bir yan ürünü olan pancar küspesi, şeker eldesinde pancarın kıyılmasından ve şekerin ekstraksiyonundan sonra kalan posa kısmıdır ve esas itibari ile suda çözünmeyen selüloz-hemiselüloz ve pektin gibi karbonhidratlardan ibarettir (Dronnet et al.,1997) Şeker pancarı küspesi doğal bir polisakkarittir. Bileşimi şekerin üretildiği bölgeye göre farklılık göstermekle beraber genel olarak %20'si selülozik, %40'dan fazlası ise karmaşık heteropolisakkarit peptik yapılardan oluşmaktadır. Peptik yapı, karboksil grupları taşıyan poligalakturonik asitleri, arabinozu, galaktozu ve ramnozu içermektedir (Dronnet et al., 1997).

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

Bu çalışmada yer alan deneyler kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde elde edilen veriler aşağıda ifade edilen eşitliklerle değerlendirilerek, adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon verimi vb. değerler saptanmıştır.

3.1. Adsorpsiyon Kapasitesi

Herhangi bir t zamanında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı q (mg/g) Eşitlik 3.1'de tanımlanmıştır.

$$q = \frac{(C_o - C)}{X_o} \quad (3.1)$$

Burada,

C_o : Başlangıç adsorplanan bileşen derişimi (mg/L)

C : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşenin derişimi (mg/L)

X_o : Adsorbent derişimi (g/L)'dir.

Sistem dengeye ulaştığında ise q değeri q_{den} olarak tanımlanır.

3.2. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, dengede adsorplanan bileşen derişiminin başlangıç bileşen derişimine yüzde oranı olarak tanımlanmıştır. (Eşitlik 3.2)

$$\% Ad = \frac{C_o - C_{den}}{C_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada,

C_{den} : Dengede, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşenin derişimi (mg/L)'dir.

3.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözültide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbentin birim kütlesine adsorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak ifade eden başlıca iki model kullanılmaktadır.

3.3.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeline göre, adsorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır, bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve adsorplanan bileşenler adsorbent yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengededir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler. Langmuir modeli Eşitlik 3.3 ile ifade edilir :

$$q_{den} = \frac{Q^{\circ} b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3.3)$$

Burada,

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbatın adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit (L/mg),

Q° : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)'dir.

Q° aynı zamanda adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Eşitlik 3.3'ün doğrusallaştırmasıyla Eşitlik 3.4 elde edilir:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{bQ^0} + \frac{C_{den}}{Q^0} \quad (3.4)$$

C_{den}/q_{den} 'e karşı C_{den} grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/b Q^0$ 'ı, eğimi ise $1/Q^0$ 'ı verir. Q^0 ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Adsorpsiyon çok az, yani $bC_{den} \ll 1$ ise, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, çözeltilde adsorplanan madde miktarı ile orantılıdır. Bu durumda:

$$q_{den} = Q^0 b C_{den} \quad (3.5)$$

dir. Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise $bC_{den} \gg 1$ olup, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik 3.6 ile ifade edilir (Weber, 1972; Treybal, 1980 ; Aksu, 1988; Aksu, 1988).

$$q_{den} = Q^0 \quad (3.6)$$

3.3.2. Freundlich Modeli

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 3.7 ile tanımlanabilir.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (3.7)$$

Burada,

K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n} mg^{1-1/n} /g$),

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 3.7'nin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.8'deki gibidir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (3.8)$$

$\ln q_{den}$ 'e karşı $\ln C_{den}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. Freundlich eşitliğinde $n > 1$ olup, n ve K_F parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Weber, 1972; Hassler, 1974; Treybal, 1980; Oğuz, 1986; Aksu, 1988; Bellot et al., 1993; Aksu, 1998).

3.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Bir adsorpsiyon prosesi;

1. Adsorbanın film tabakasından adsorbentin yüzeyine taşınımı (Dış taraf kütle aktarımı),
2. Adsorbanın yüzeyden içerdeki aktif merkezlere aktarımı (Partikül içi difüzyon),
3. Adsorbanın aktif yüzeylere bağlanması şeklinde gerçekleşir. Bu basamakların bir veya birkaçı adsorpsiyonu kontrol eden hız basamakları olabilir. Potansiyel hız kontrol basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. 2,4-D ve Metribuzin herbisitlerinin ticari ve küspeden elde edilen aktif karbonlara adsorpsiyon kinetiğinin araştırılmasında da, dış ve iç difüzyon ile yüzeye adsorpsiyon proseslerini içeren üç farklı kinetik model kullanılmıştır.

3.4.1. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Hesaplanması

Adsorplanan bileşen derişiminin zamanla değişimi ile sıvı-film kütle aktarım katsayısı, k_1 arasındaki ilişki Eşitlik 3.9'da gösterilmiştir.

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 A (C - C_s) \quad (3.9)$$

Burada,

k_1 : Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dak),

C : Herhangi bir t anında çözeltideki yığın adsorplanan bileşen derişimi (mg/L),

C_s : Herhangi bir t anındaki partikül yüzeyindeki adsorplanan bileşen derişimi (mg/L),

A : Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı (cm^2/cm^3)'dür.

k_1 genel olarak partikül boyutu, hidrodinamik koşullar ve sistemin fiziksel özelliklerinin bir fonksiyonudur. Partikül içi difüzyonun ihmal edildiği $t = 0$ anında $C = C_o$ alınabilir. Bu durumda dış taraf kütle aktarımı adsorplanan bileşenin başlangıç adsorpsiyon hızı ile karakterize edilir. Yukarıda yapılan varsayımlardan sonra Eşitlik 3.9 Eşitlik 3.10'a dönüşür.

$$\left(\frac{d(C/C_o)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -k_1 A \quad (3.10)$$

Özgül yüzey alanını belirlemek mümkün olmadığından dolayı, partikül dış yüzey alanı düşük poroziteden dolayı yaklaşık olarak özgül yüzey alanı olarak alınabilir. Partiküllerin küresel olduğu kabulüyle, özgül yüzey alanı Eşitlik 3.11'den bulunabilir.

$$A = \frac{6X_o}{d_p \rho} \quad (3.11)$$

Burada,

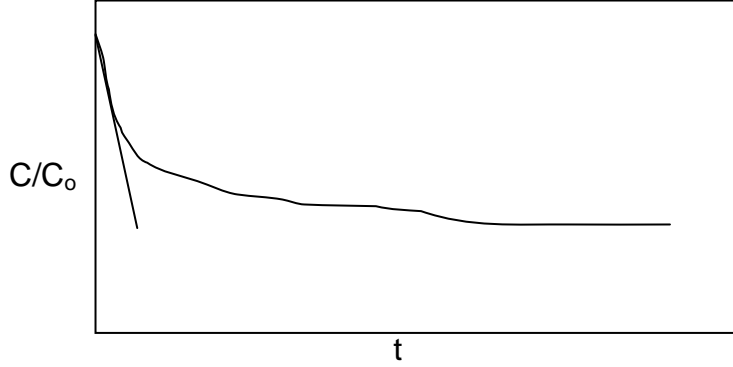
X_o : Çözeltideki adsorbent derişimi (g/L),

d_p : Partikül çapı (cm),

ρ : Partikül yoğunluğu (g/L) olarak tanımlanır.

C/C_o 'a karşı t grafiğine (Şekil 3.1) $t = 0$ anında çizilen teğetlerin eğiminden başlagıç adsorpsiyon hızları ve bu değerlerden yararlanarak da kütle aktarım katsayıları bulunur. C_o ile kütle aktarım katsayısı arasındaki ilişki doğrusal ise

adsorpsiyonun tamamını dış taraf kütle aktarımı kontrol eder (Mameri et al., 1999; Ruiz et al., 2000).



Şekil 3.1. C/C₀'a karşı t grafiği

3.4.2. İç Difüzyon Hız Sabitinin Hesaplanması

Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarının (q), $t^{0.5}$ ile değişiminde I. bölge dış taraf kütle aktarım direncine işaret etmektedir. Weber-Morris ve McKay-Poots tarafından geliştirilen modele göre q'nun $t^{0.5}$ ile doğrusal değiştiği II. bölge ise partikül içi difüzyonun hız kısıtlayan basamak olduğunu gösterir ve doğrunun eğimi iç difüzyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılabilir (Eşitlik 3.12). III. bölge ise adsorpsiyonun tamamının partikül içi difüzyon tarafından kontrol edilmediğini, başka mekanizmalarında adsorpsiyon hızının kontrolünde etkin olduğunu göstermektedir.

$$q = f\left(\frac{Dt}{r_p}\right)^{0.5} = Kt^{0.5} \quad (3.12)$$

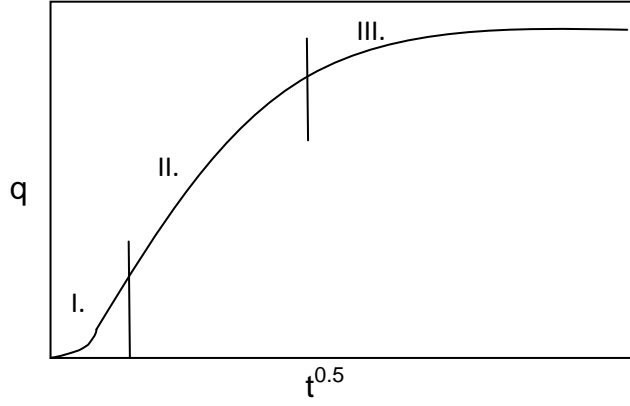
Burada,

D : Partikül içi difüzyon katsayısı

r_p : Partikül yarıçapı (cm),

K : İç difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dak}^{0.5}$) olarak tanımlanır.

$t^{0.5}$ ile iç difüzyon hız sabiti arasındaki ilişki doğrusal ise adsorpsiyonun tamamını partikül içi difüzyon kontrol eder (Singh et al.,1998; Tseng et al., 1999; Bruce et al., 2000).



Şekil 3.2. q'ya karşı $t^{0.5}$ grafiği

3.4.3. Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorban-adsorbent temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde literatürde, birinci ve ikinci dereceden olmak üzere iki farklı pseudo (görünür) denklem kullanılmaktadır. Birinci dereceden pseudo denklem bazı kaynaklarda Lagergren eşitliği olarak da geçmektedir.

3.4.3.1. Birinci Derece Pseudo Kinetik

Lagergren'in adsorbent kapasitesini temel alarak önerdiği birinci derece kinetik model Eşitlik 3.13'de verilmiştir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad}(q_{den} - q) \quad (3.13)$$

Burada $k_{1,ad}$ birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dak) dir. $t = 0$ 'da $q = 0$ ve $t = t'$ 'de $q = q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 3.13'ün integrali alındığında Eşitlik 3.14 elde edilir.

$$\log(q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_{1,ad}}{2,303} t \quad (3.14)$$

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği; $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı t grafiğinin bir doğru vermesiyle mümkündür. q_{den} ve $k_{1,ad}$ değerleri doğrunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından hesaplanabilir. Ancak bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon

süresi için geçerli değildir, genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir. Ayrıca, doğru deneysel q_{den} değerlerinin tayini $t = \infty$ 'da mümkün olacağından birinci derece kinetik model genellikle iyi uyum göstermez (Aksu and Tezer, 2000).

3.4.3.2. İkinci Derece Pseudo Kinetik

İkinci derece pseudo kinetik model de, katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin eder. İkinci derece model Eşitlik 3.15 ile gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_{den} - q)^2 \quad (3.15)$$

Burada $k_{2,ad}$ ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir. (g/mg.dak). $t = 0$ 'da $q = 0$ ve $t = t$ 'de $q = q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 3.15'in integrali alındığında Eşitlik 3.16 elde edilir.

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad}t \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.16 yeniden düzenlenirse Eşitlik 3.17'de verilen doğrusallaştırılmış şekil elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} - q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}}t \quad (3.17)$$

t/q 'ya karşı t doğrusunun eğiminden ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve $k_{2,ad}$ değerleri hesaplanabilir. Bu modelde birinci derece kinetik modelin tersine q_{den} değerinin deneysel olarak belirlenmesine gerek yoktur.

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Herbisit adsorpsiyonu heterojen bir dengelyi ifade eden aşağıdaki tersinir prosesle özetlenebilir.



Adsorpsiyonda denge sabiti (K'_c) eşitlik 3.19'daki gibi tanımlanabilir.

$$K'_c = \frac{C_{ad,den}}{C_{den}} \quad (3.19)$$

Burada,

K'_c : Denge sabiti

$C_{ad,den}$: Dengede, adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde derişimi (mg/L)'dir. 1 g/L adsorbent derişimi ile çalışıldığında $C_{ad,den}$ değeri q_{den} değerine eşit olur. Bu durumda Eş.3.19, Eş.3.20 şeklini alır.

$$K'_c = \frac{q_{den}}{C_{den}} \quad (3.20)$$

Standart termodinamik sabitin (K_c°) bulunması için derişim yerine aktivitenin kullanılması gerekmektedir. Eğer (K'_c)'nün sonsuz seyreltilmedeki değeri farklı başlangıç herbisit derişimlerindeki denge sabitlerinin (K'_c) hesaplanmasıyla ve sifira extrapolasyonu bulunursa, bu değer (K_c°) verecektir. (K_c°) değeri 25°C sıcaklıkta, C_{den}/q_{den} 'e karşı C_{den} grafiğinin (doğrusallaştırılmış Lagmuir izotermi) y eksenini kesim noktası olan $1/(bQ^\circ)$ değerinin tersi alınarak bulunabilir. Bulunan (K_c°) değeri Eşitlik 3.21'de kullanılarak adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerji değışımi (ΔG°) belirlenebilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c^\circ \quad (3.21)$$

Burada,

R: ideal gaz sabiti (j/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)'dir. ΔG° 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir.

Aşağıda verilen Eşitlik 3.22 (Van't Hoff) kullanılarak adsorpsiyonun standart entalpi ve entropi değışımleri bulunur.

$$\ln K_c^{\circ} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (3.22)$$

Farklı sıcaklıklardaki $\ln K_c^{\circ}$ değerlerinin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° , kesim noktasından da ΔS° bulunabilir (Mohan et al., 2001; Aksu, 2002).

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'ın pozitif değerleri katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı, negatif değerleri ise ara yüzeydeki düzenliliği göstermektedir.

4. DENEY SİSTEMİ ve YÖNTEMLERİ

4.1. Deneylerde Kullanılan Aktif Karbonlar ve Hazırlama Teknikleri

4.1.1. Ticari Aktif Karbon

Deneysel çalışmalarda ticari aktif karbon olarak MERCK'den temin edilen toz aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon kullanım öncesi 100°C'deki etüvde kurutulmuş ve kullanılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir. Ticari aktif karbonun özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deneylerde kullanılan ticari aktif karbonun özellikleri

Özgül ağırlık	Yığın Yoğunluğu, (g/ml)	Porozite (%)	Partikül Boyutu , (mm)	Yüzey Alanı m ² /g
1,69	0,47	28,1	<0.15	1456

4.1.2. Şeker Pancarı Küspesinden Üretilen Aktif Karbon

Ankara Şeker Fabrikasından temin edilen yaş küspe etüvde 105°C'da bir gün süreyle kurutulmuştur. Değirmende öğütüldükten sonra 35 mesh'lik (500 µm) elekten geçirilmiştir. Pancar küspesinin karbonizasyonu kül fırınının (Lindberg Blue M 1100 Tube Furnace) içindeki, içerisinden sürekli azot gazının geçirildiği 2,54 cm çaplı yatay kuartz tüp içinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1). 25-30 g kadar alınan küspe örneği yatay kuartz tüpün içine yerleştirildikten sonra, sıcaklık 5°C aralıklarla kademeli olarak 650-750°C'a kadar yükseltilip, bu sıcaklıklarda yaklaşık 1,5-3 saat aralığında bekletilerek küspenin ısıl aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon süresince aynı zamanda azot gazı akış hızı 1 dm³/dak olacak şekilde ayarlanarak sisteme beslenmiştir Şekil (4.2). Karbonizasyon süresi bittikten sonra kuartz tüp açılarak elde edilen aktif karbon kütlesi öğütülerek 100 mesh'lik (150 µm) elekten elenmiştir. Elek altı adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı plastik kaplarda muhafaza edilmiştir. Farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında aktivasyonu yapılmış aktif karbonlardan ön deneme çalışmalarıyla en verimli aktif karbon seçilmiş ve tüm çalışmalarda bu aktif karbon kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Kül fırını ve yatay kuartz tüp



Şekil 4.2. Azot tüpü ve gaz akış ölçer

4.2. 2,4-D ve Metribuzin Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılacak stok 2,4-D ve Metribuzin çözeltileri 1g/L olarak % 98 ve % 95 analitik saflıktaki teknik maddelerden hazırlanmıştır. Bunun için 1 g 2,4-D veya Metribuzin 10 ml ACN (Asetonitril) içinde çözülmüş ve hacim saf su ile 1 L'ye seyreltilmiştir. Deneylerde kullanılacak çözeltiler istenilen derişimlere uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilmiştir. Çözeltilerin pH'nı ayarlamak için 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ı WTW Series pH 720 cihazı ile ölçülmüştür.

4.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde 100 mL çalışma hacmine sahip, 250 mL'lik erlenlerle gerçekleştirilmiştir. Kullanılan erlenlerin ağızları adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla sıkı bir şekilde kapatılmış ve sabit karıştırma hızı ve sıcaklığın sağlandığı çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Sıcaklık ve karıştırma ayarlı su banyosu

4.4. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Deneylerde, belli derişimlerde 2,4-D veya Metribuzin içeren pH'ı ayarlanmış 100 mL'lik çözeltilere ticari aktif karbon veya küspe aktif karbonu derişim 1.0 g/L olacak şekilde eklenmiştir. 2,4-D ve Metribuzin derişimleri adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce ayarlanmıştır. Adsorbentin çözeltiliye eklendiği an t=0 anı olarak alınmıştır. Karıştırma anından itibaren belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak çözeltide adsorplanmadan kalan 2,4-D ve Metribuzin derişimleri tayin edilmiştir.

4.5. 2,4-D ve Metribuzin Analizleri

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için, adsorpsiyon işleminin başlangıcında ve belirli zaman aralıklarında çözeltide adsorplanmadan kalan 2,4-D ve Metribuzin derişimleri Agilent 1100 marka HPLC cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 4.4). Deney ortamından alınan örnek 6000 (d/dak)'da santrifüjlendikten sonra santrifüj tüpünün üst kısmındaki faz ayrılmış ve bu kısım HPLC'de analiz edilmiştir. Rutin analizlere geçmeden Dr. Ehrenstorfer GmbH marka analitik standartlar kullanılarak 100-300 mg/L aralığında değişen derişimlerde pestisitlere ait standartlar hazırlanmış bu standartlar HPLC cihazına okutulmuş, cihazda bulunan Chem Station programı yardımıyla da derişim-alan arasındaki kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil E.1.1 ve Şekil E.1.2). Bu grafikler yardımıyla deney ortamından alınan pestisit örneklerinin HPLC'de okumaları yapıldıktan sonra derişimleri tayin edilmiştir. Çalışılan pestisitlerin derişimlerinde meydana gelen azalmalar hesaplanarak, adsorpsiyon kapasite değerleri bulunmuştur. HPLC çalışma şartları EK 1.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Agilent 1100 HPLC cihazı

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada atıksularda istenmeyen derişimlerde bulunan 2,4-D ve Metribuzin herbisitlerinin şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona ve ticari aktif karbona adsorpsiyonu sabit karıştırma hızında çalışan kesikli sistemde, başlangıç pH'nın, sıcaklığın, başlangıç 2,4-D ve Metribuzin derişimlerinin ve adsorbent derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ticari aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon verileri ile şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon verileri birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğunun araştırılması amacıyla Microsoft Office 2007 paket programındaki Excel lineer programlama yöntemi kullanılmıştır. Her bir adsorpsiyon modeli için bulunan adsorpsiyon sabitlerinden yararlanarak farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve bulunan sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Ayrıca 2,4-D ve Metribuzin'in adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için, her bir adsorbente ait dış taraf kütle aktarım katsayısı, iç difüzyon hız sabiti ve adsorpsiyon kinetik sabitleri derişimin fonksiyonu olarak belirlenmiş, adsorpsiyon termodinamiği de modellenerek termodinamik sabitler bulunmaya çalışılmıştır.

5.1. Çalışmalarda Kullanılan Şeker Pancarı Küspesi Aktif Karbonunun Seçimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Kurutulmuş şeker pancarı küspesiyle yapılan ön deneme çalışmalarında küspenin ne 2,4-D'yi ne de Metribuzin'i adsorplamadığı gözlenmiştir. Şeker pancarı küspesinin bu kirleticileri adsorplama kapasitesinin artırılması amacıyla, küspeye ısı aktivasyon uygulanarak daha gözenekli yapıda bir aktif karbon malzeme üretilmeye çalışılmıştır. Farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında ısı aktivasyon yapılarak elde edilen aktif karbonlarla 25°C'da, 100 mg/L 2,4-D ve Metribuzin başlangıç derişimlerinde bir seri deney yapılarak en verimli aktif karbon adsorbent seçilmiştir. Çizelge 5.1'den en yüksek adsorpsiyonun veriminin 750°C'da 3 saat süre ile yapılan karbonizasyon ürününden elde edildiği görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda bu aktif karbon adsorbent olarak kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında karbonizasyonu yapılan şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonlarla 2,4-D ve Metribuzin adsorpsiyonlarında elde edilen adsorpsiyon verimleri ($C_0= 100 \text{ mg/L}$, $X_0=1.0 \text{ g/L}$, $K.H.= 150 \text{ rpm}$)

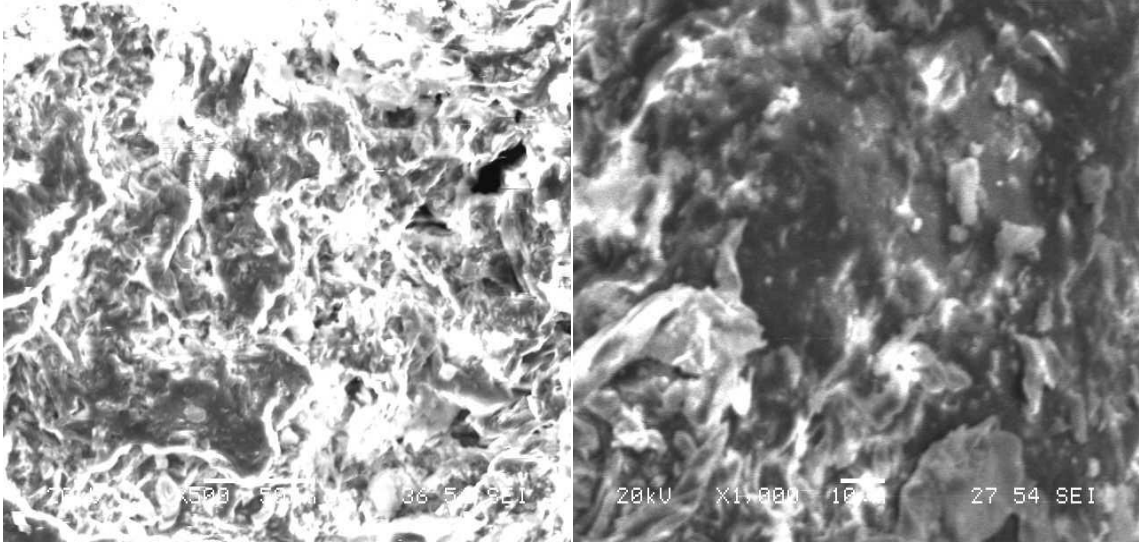
Aktif karbon çeşitleri		Sıcaklık 25°C		Sıcaklık 25°C	
		2,4-D		Metribuzin	
Karbonizasyon Sıcaklığı (C°)	Karbonizasyon Süresi (Saat)	C_{den} (mg/L)	% Giderim	C_{den} (mg/L)	% Giderim
650	1,5	45,27	54,7	67,53	32,4
650	3	38,86	62,1	56,12	43,8
750	3	28,15	71,8	43,78	56,2

Genel olarak şeker pancarı küspesinin karbonizasyon prosesinde karbonizasyon veriminin yaklaşık %18-20 olduğu gözlenmiştir.

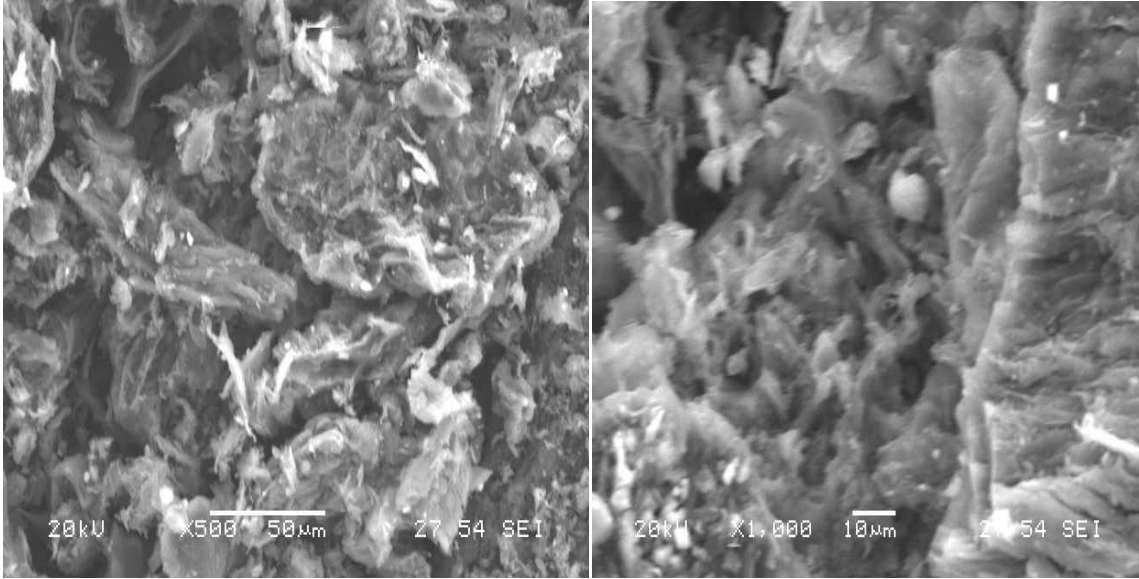
Çalışmalarda kullanılan şeker pancarı küspesi aktif karbonunun yüzey alanı Nova 2200 E Surface Area Analyzer cihazı ile ölçülmüş ve BET yüzey alanı tayin edilmiştir. Çizelge 5.2.'de deneylerde kullanılan şeker pancarı küspesi aktif karbonunun ölçülen özellikleri sunulmuştur. Şekil 5.1.'de ise küspenin ısı aktivasyondan önceki ve sonraki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir. Şekilden ısı aktivasyondan sonra küspenin daha gözenekli bir yapıya ulaştığı gözlenmiştir. Kurutulmuş küspesinin ısı aktivasyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları THERMO NICOLET 6700 marka FTIR cihazında ATR ünitesi kullanılarak elde edilmiştir. Bulunan spektrumlar Şekil E.4.1., Şekil E.4.2., ve Şekil E.4.3.'de gösterilmiştir. Şekillerden kuru küspede bol miktarda hidroksil, karboksil, karboksil içinde karbanil gibi fonksiyonel gruplar olmasına karşın elde edilen aktif karbondaki hidroksil ve karboksil gruplarının oldukça azaldığı, organik yapının bozunduğu inorganik yapının etkinlik kazanmaya başladığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.2. Çalışmalarda kullanılan aktif karbonun özellikleri

Özgül ağırlık	Yığın Yoğunluğu, (g/ml)	Partikül Boyutu (mm)	BET Yüzey Alanı m^2/g
1,01	0,26	<0.15	255



a)



b)

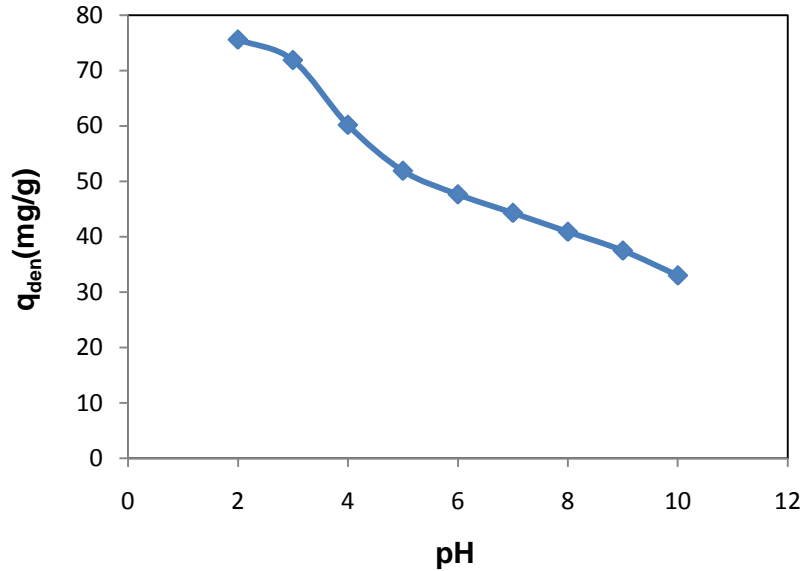
Şekil 5.1. Şeker pancarı küspesinin SEM görüntüleri a) Isıl aktivasyon öncesi (kuru küspe) b) Isıl aktivasyon sonrası (Şeker pancarı küspesi aktif karbonu)

5.2. Şeker Pancarı Küspesi Aktif Karbonu (Ş.P.K.A.K) Çalışmaları

5.2.1. 2,4-D'nin Ş.P.K.A.K'na Adsorpsiyonu

5.2.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Çözeltinin başlangıç pH'ı adsorpsiyon kapasitesini ve dengesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Ş.P.K.A.K'nun adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın 2,4-D'nin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç 2,4-D derişiminde, pH 2-10 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.2.'den görüldüğü gibi en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarı pH 2.0 değerinde gözlenmiştir. Optimum çalışma pH'ı 2,4-D için 2.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.2. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm).

5.2.1.2. Başlangıç Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi

Başlangıç derişimi ve sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 2.0' de 100-300 mg/L başlangıç derişim aralığında, 25-45°C sıcaklık aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Çizelge 5.3.'de başlangıç 2,4-D derişimi ve sıcaklığın değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri verilmiştir.

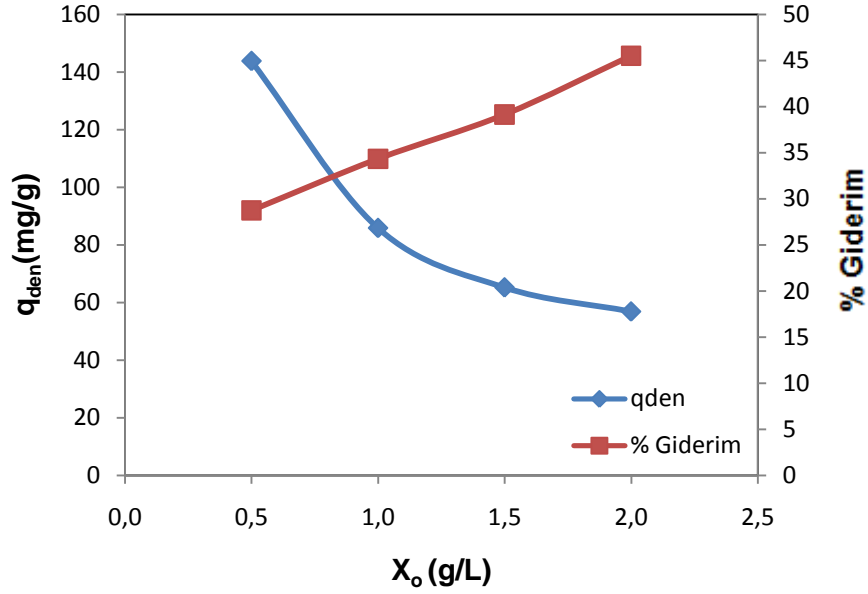
Çizelgeden başlangıç 2,4-D derişiminin artmasıyla her üç sıcaklıkta da, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarının az da olsa arttığı gözlenmektedir. Ayrıca bu derişim aralığında sıcaklığın artmasıyla da dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarında küçük bir oranda azalma görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.3. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan 2,4-D miktarları ve % giderim değerleri (pH=2.0 $X_o=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

25°C			35°C			45°C		
C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
100,9	76,43	75,7	100,6	71,17	70,7	102,4	71,37	69,7
151,5	78,51	51,8	151,2	76,10	50,3	151,6	74,49	49,1
201,7	82,85	41,0	202,5	83,47	41,2	203,2	78,94	38,8
249,4	86,58	34,7	251,6	84,37	33,5	252,7	80,25	31,7
302,8	88,64	29,2	301,8	85,31	28,2	303,1	83,17	27,4

5.2.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına ve % 2,4-D giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 5.3.'de gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



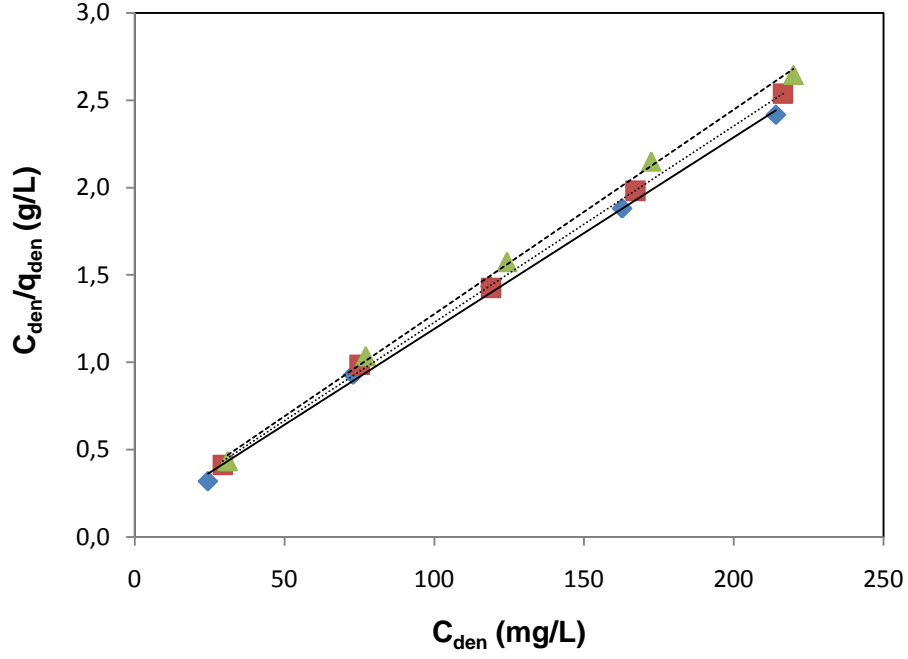
Şekil 5.3. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına ve % 2,4-D giderimine etkisi (T=25°C, pH=2.0, C_o= 250 mg/L, K.H.= 150 rpm).

5.2.1.4. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Model Sabitlerinin Bulunması

Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda, pH 2.0 değerinde elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, Microsoft Office 2007 paket programı Excel lineer programlama yöntemiyle Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin bulunmasında kullanılmıştır.

Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri

pH 2.0'de farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermleri Şekil 5.4.'de bu modelden hesaplanan Q° ve b model sabitleri ise Çizelge 5.4.'de verilmiştir.



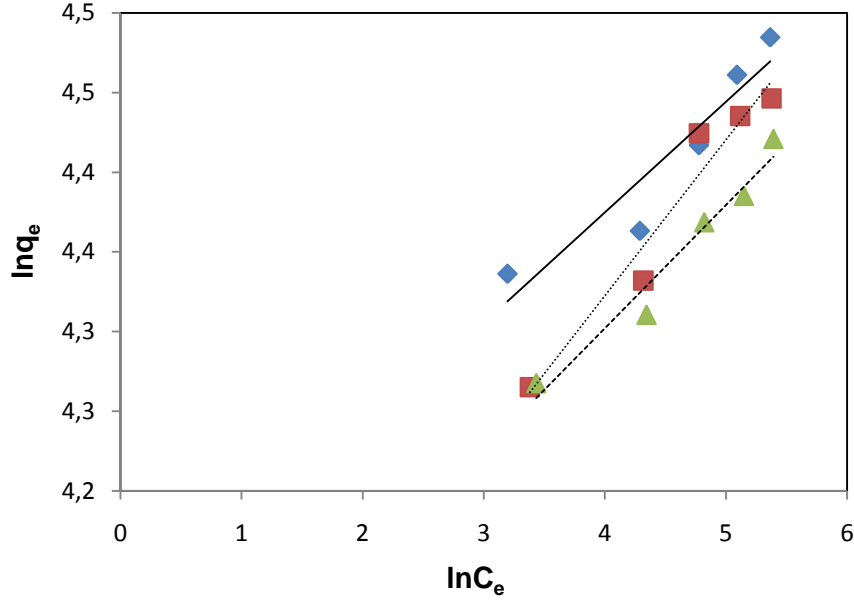
Şekil 5.4. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH =2.0, X₀=1.0 g/L, K.H.= 150 rpm) (deneysel, ◆ 25°C, ■ 35°C, ▲ 45°C) (teorik, — 25°C 35°C, - - - - - 45°C)

Çizelge 5.4. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	b (L/mg)	Q°(mg/g)	R ²
25	0,115	90,90	0,998
35	0,108	89,28	0,999
45	0,109	85,98	0,998

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

pH 2.0'de farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 5.5.'de, bu modelden hesaplanan K_F ve n adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 5.5.'de verilmiştir.



Şekil 5.5. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi (pH =2.0, X₀=1.0 g/L, K.H.= 150 rpm) (deneysel, ◆ 25°C, ■ 35°C, ▲ 45°C) (teorik, — 25°C 35°C, - - - - - 45°C)

Çizelge 5.5. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	n	K _F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	R ²
25	14,40	60,16	0,887
35	10,30	50,85	0,949
45	12,98	54,51	0,960

Adsorpsiyon Modellerinden Elde Edilen Teorik Denge Değerlerinin Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması

Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda 25, 35 ve 45°C'da elde edilen deneysel q_{den} değerleriyle, Excel lineer programlama yöntemi yardımıyla hesaplanan Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik q_{den} değerleri Çizelge 5.6.'da % hata ve % ortalama hata değerleri verilerek karşılaştırılarak deneysel sonuçların en iyi hangi adsorpsiyon modeline uyduğu araştırılmıştır. Deneysel

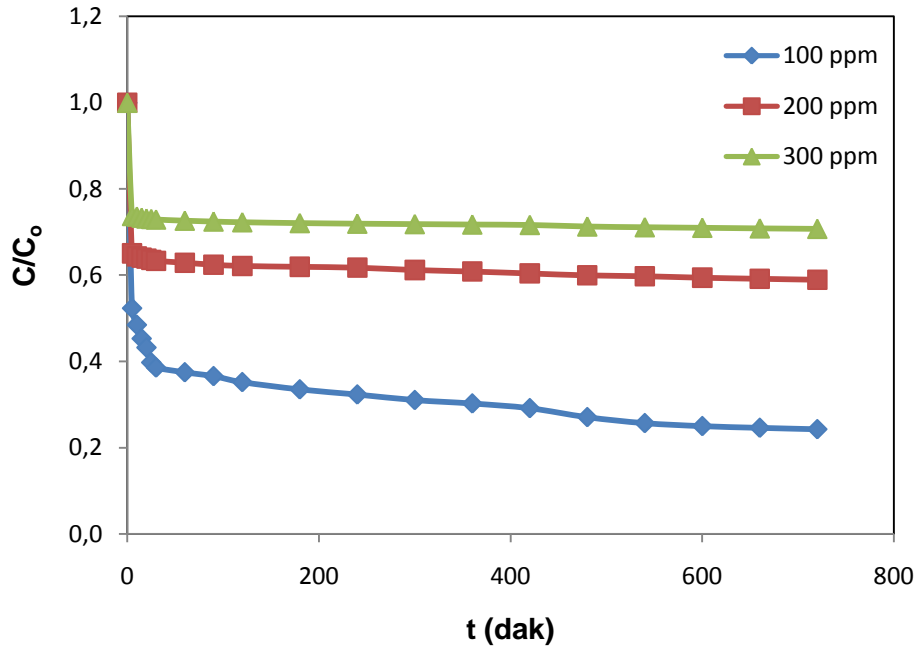
sisteminin, minimum ortalama % hata deęerini veren adsorpsiyon modeline en iyi uyacaęı dūřunūlmūřtur. Buna gōre farklı sıcaklıklarda Langmuir modelinin adsorpsiyon dengesini en iyi tanımladıęı sōylenabilir.

Çizelge 5.6. ř.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması

25°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
76,43	67,08	12,22	83,01	8,61
78,51	81,24	3,47	89,55	14,05
82,85	84,71	2,25	92,63	11,81
86,58	86,30	0,32	94,67	9,34
88,64	87,36	1,44	96,49	8,85
Ortalama % hata		3,94		10,53
35°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
71,17	67,98	4,49	75,20	5,65
76,10	79,52	4,50	82,42	8,31
83,47	82,87	0,72	86,22	3,30
84,37	84,62	0,29	89,14	5,65
85,31	85,64	0,38	91,42	7,16
Ortalama % hata		2,08		6,01
45°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
71,37	66,12	7,36	66,98	6,15
74,49	76,50	2,70	72,01	3,32
78,94	79,70	0,96	74,62	5,46
80,25	81,25	1,24	76,61	4,53
83,17	82,14	1,24	78,15	6,03
Ortalama % hata		2,70		5,10

5.2.1.5 Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimindeki kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 2.0'de ve 25°C sabit sıcaklıkta C/C_0 'a karşı t eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.6) ve bu eğrilere t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan k_1 değerleri ise Çizelge 5.7.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç 2,4-D derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır.



Şekil 5.6. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH =2.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.=150 rpm)

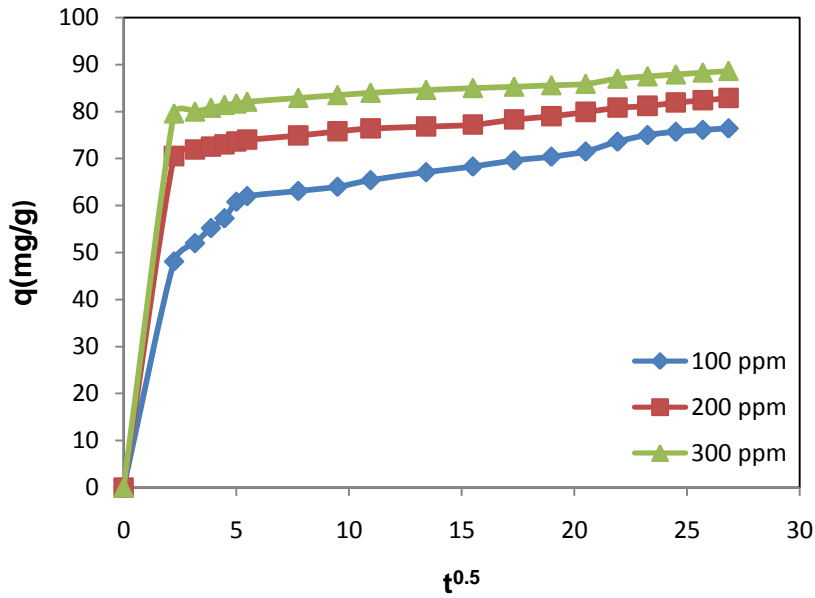
Çizelge 5.7. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

C_0 (mg/L)	k_1 (cm/dak)
100,9	0,217
201,7	0,156
302,8	0,105

Çalışılan tüm derişimlerde sıcaklığın dış taraf kütle aktarım katsayısına çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

5.2.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimindeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 2.0'de ve 25°C sabit sıcaklıkta q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri çizilmiş (Şekil 5.7) ve q'nun $t^{0.5}$ ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan K değerleri Çizelge 5.8.'de sunulmuştur. Çizelge 5.8.'den görüldüğü gibi başlangıç 2,4-D derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.7. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH =2.0, $X_o=1.0$ g/L, K.H.=150 rpm)

Çizelge 5.8. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

C_o (mg/L)	K (mg/g.dak ^{0.5})
100,9	23,48
201,7	34,71
302,8	42,26

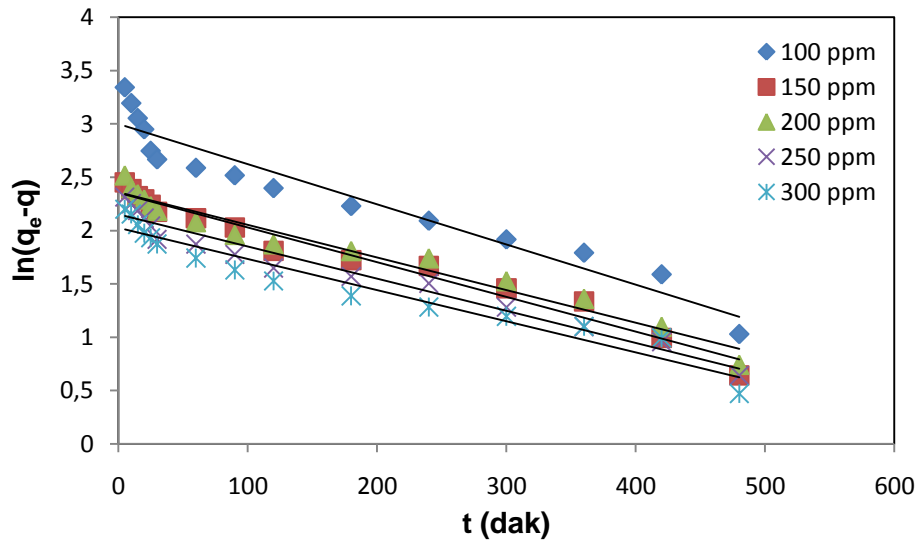
Çalışılan tüm derişimlerde sıcaklığın iç difüzyon hız sabitine çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

5.2.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

2,4-D'nin Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine daha iyi uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

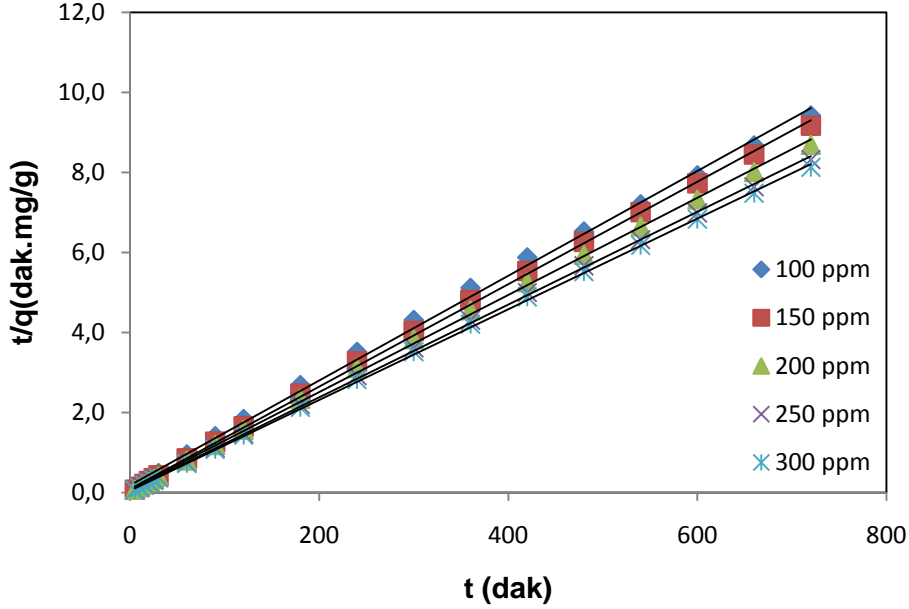
Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 5.8.'de, çalışılan tüm derişim ve sıcaklıklarda bulunan $k_{1,ad}$, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.9.'da ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklığın 2,4-D için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.8. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=2.0, X₀=1.0 g/L, K.H.= 150 rpm)

İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t/q 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 5.9.'da, çalışılan bütün derişim ve sıcaklıklarda bulunan $k_{2,ad}$, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.9.'da birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak $k_{2,ad}$ değerlerinin artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.9. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

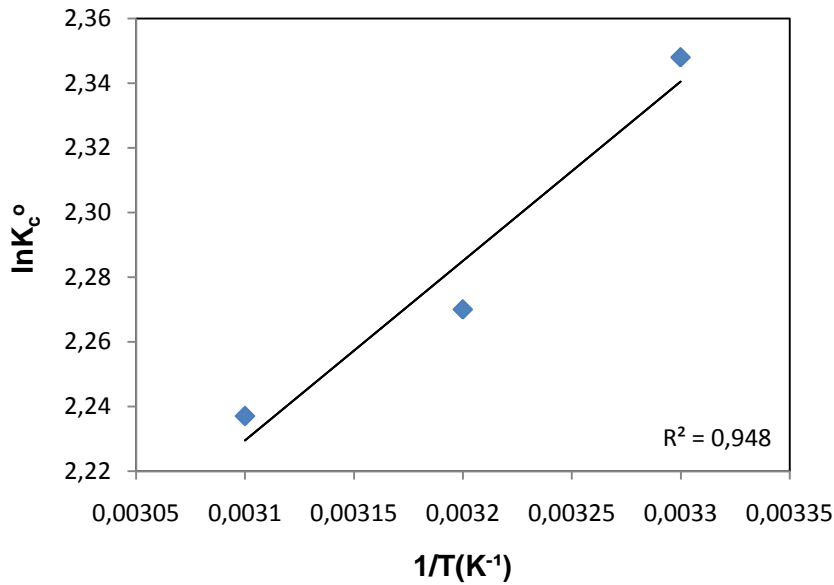
Çizelge 5.9. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.

25°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^3$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
100,9	76,43	9,90	20,05	0,924	14,93	76,92	1,000
151,5	78,51	8,75	10,52	0,971	14,21	78,12	1,000
201,7	82,85	8,29	10,55	0,962	12,43	82,64	1,000
249,4	86,58	8,06	8,59	0,961	12,31	86,40	1,000
302,8	88,64	7,59	7,53	0,937	11,55	88,49	1,000
35°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^3$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
100,6	71,17	9,67	15,25	0,968	14,42	71,42	1,000
151,2	76,10	8,52	16,24	0,978	12,91	75,75	1,000
202,5	83,47	7,83	10,90	0,937	11,83	83,33	1,000
251,6	84,37	7,36	7,65	0,913	11,30	84,03	1,000
301,8	85,31	6,90	7,46	0,920	10,75	84,74	1,000
45°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^3$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
102,4	71,37	8,75	19,70	0,951	13,84	71,42	1,000
151,6	74,49	7,59	13,19	0,934	12,12	74,07	1,000
203,2	78,94	7,13	12,18	0,944	11,43	78,74	1,000
252,7	80,25	6,90	14,87	0,904	10,52	80,00	1,000
303,1	83,17	6,67	13,61	0,916	10,04	82,64	1,000

Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerleri deneysel q_{den} değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

5.2.1.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması

Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması için, öncelikle denge sabiti değeri K_c^o 25°C sıcaklıkta 10,4 olarak bulunmuştur. Bu değer Gibbs serbest enerji değişimini bulmak için Eş. 3.21'de kullanılmış ve ΔG^o değeri (-5,81) kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ardından 25, 35 ve 45°C'da hesaplanan $\ln K_c^o$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 5.10.), elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^o (-4,61) kJ/mol olarak, doğrunun y eksenini kesim noktasından da ΔS^o +0,004 kJ/mol K olarak bulunmuştur. ΔG^o 'ın negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH^o değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, ΔS^o 'ın pozitif olması katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.



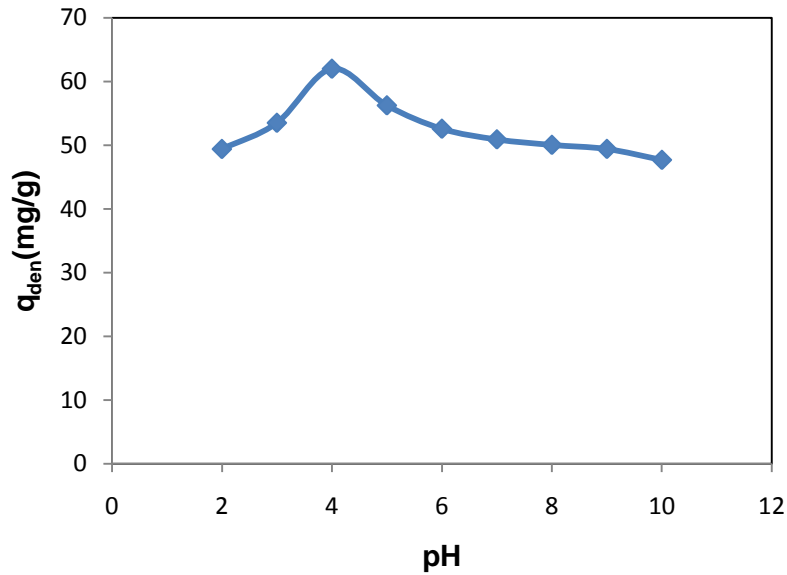
Şekil 5.10. Ş.P.K.A.K'na 2,4-D adsorpsiyonunda $\ln K_c^o$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=2.0, $C_o=100$ mg/L, $X_o=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

5.2.2. Metribuzin'in Ş.P.K.A.K'na Adsorpsiyonu

5.2.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Ş.P.K.A.K'un adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın Metribuzin'in dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç Metribuzin derişiminde, pH 2-10 aralığında incelenmiştir (Şekil 5.11).

Şekilden görüldüğü gibi en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarı pH 4.0 değerinde gözlenmiştir. Optimum çalışma pH'ı Metribuzin için 4.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.11. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm).

5.2.2.2. Başlangıç Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi

Başlangıç derişimi ve sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 4.0'de 100-300 mg/L başlangıç derişim aralığında, 25-45°C sıcaklık aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Çizelge 5.10.'da başlangıç derişimi ve sıcaklığın değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri verilmiştir.

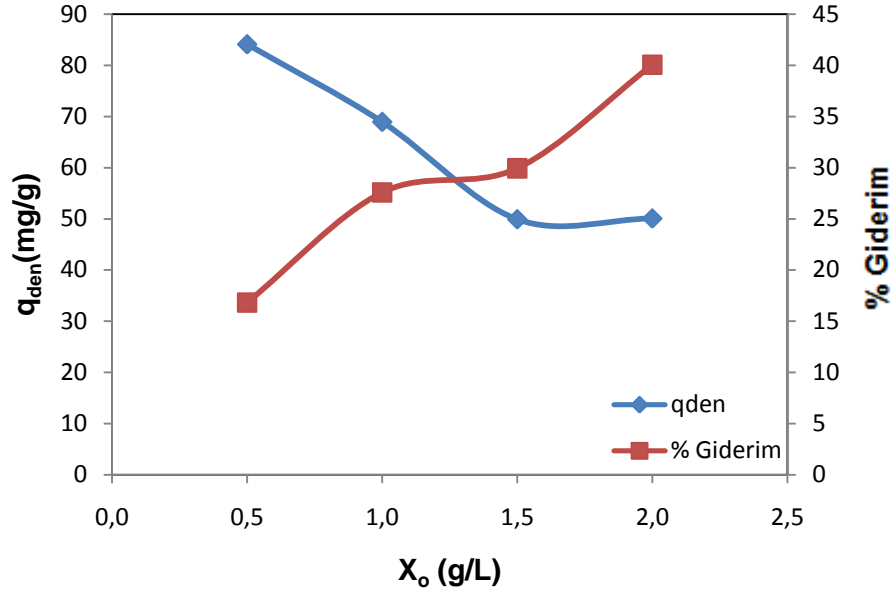
Çizelge 5.10.'da başlangıç Metribuzin derişiminin artmasıyla her üç sıcaklıkta da, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarının az da olsa arttığı gözlenmektedir. Ayrıca bu derişim aralığında sıcaklığın artmasıyla da dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarında artış görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.10. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan Metribuzin miktarları ve % giderim değerleri (pH=4.0 $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

25°C			35°C			45°C		
C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
102,7	65,55	63,8	100,4	67,12	66,8	99,6	68,48	68,7
149,1	68,40	45,8	148,5	72,33	48,7	151,8	74,04	48,7
201,9	70,53	34,9	203,4	75,16	36,9	202,6	75,70	33,3
253,4	73,21	28,8	254,1	77,00	30,3	253,7	79,48	31,3
302,8	74,92	24,7	302,6	77,25	25,5	302,1	79,08	26,1

5.2.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına ve % Metribuzin giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş ve bulunan sonuçlar Şekil 5.12.'de gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



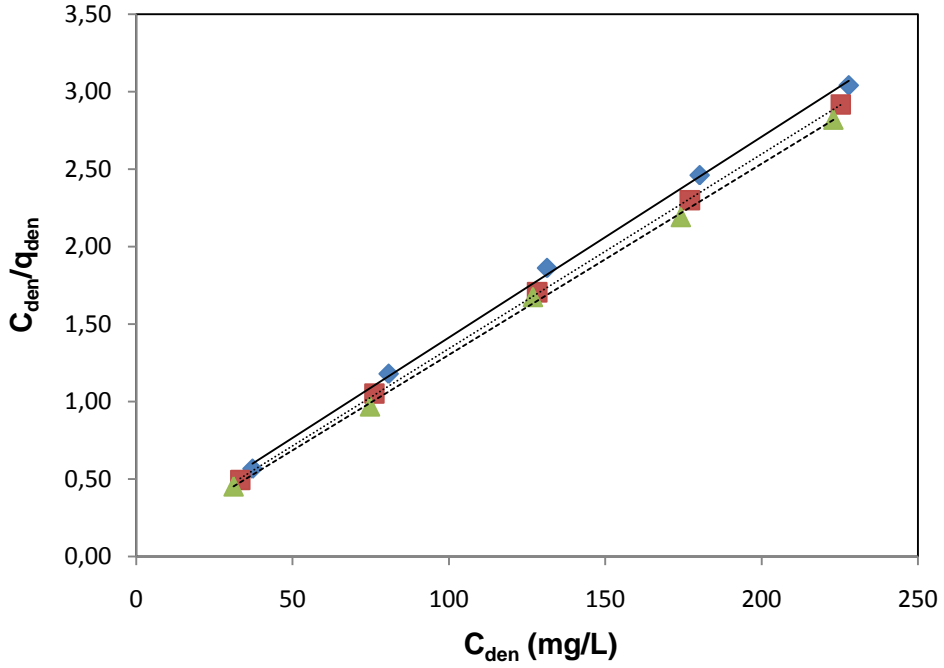
Şekil 5.12. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına ve % Metribuzin giderimine etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.0$, $C_0=250\text{ mg/L}$, $K.H.=150\text{ rpm}$).

5.2.2.4. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Model Sabitlerinin Bulunması

Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda, pH 4.0 değerinde elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, Microsoft Office 2007 paket programı Excel lineer programlama yöntemiyle Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin bulunmasında kullanılmıştır.

Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri

pH 4.0'de farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermleri Şekil 5.13.'de bu modelden hesaplanan Q° ve b model sabitleri ise Çizelge 5.11.'de verilmiştir.



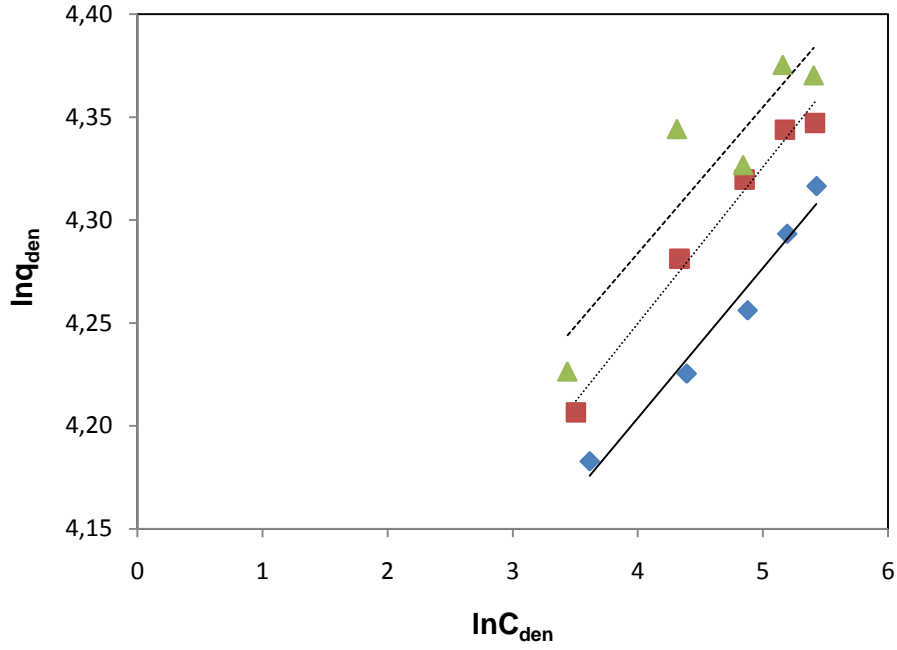
Şekil 5.13. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH =4.0, X₀=1.0 g/L, K.H.= 150 rpm) (deneysel, ◆ 25°C, ■ 35°C, ▲ 45°C) (teorik, — 25°C 35°C, - - - - - 45°C)

Çizelge 5.11. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	b (L/mg)	Q°(mg/g)	R ²
25	0,108	76,92	0,999
35	0,143	79,36	0,999
45	0,175	81,30	0,999

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

pH 4.0'de farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 5.14.'de, bu modelden hesaplanan K_F ve n adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 5.12.'de verilmiştir.



Şekil 5.14. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi (pH =4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm) (deneysel, \blacklozenge 25°C, \blacksquare 35°C, \blacktriangle 45°C) (teorik, — 25°C 35°C, - - - - - 45°C)

Çizelge 5.12. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	n	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	R ²
25	13,73	50,02	0,972
35	13,15	51,67	0,983
45	14,28	54,59	0,842

Adsorpsiyon Modellerinden Elde Edilen Teorik Denge Değerlerinin Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması

Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda 25, 35 ve 45°C'da elde edilen deneysel q_{den} değerleriyle, Excel lineer programlama yöntemi yardımıyla hesaplanan Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik q_{den} değerleri Çizelge 5.13.'de % hata ve % ortalama hata değerleri verilerek karşılaştırılmış ve deneysel sonuçların en iyi hangi adsorpsiyon modeline uyduğu araştırılmıştır. Deney sisteminin, minimum ortalama % hata değerini veren adsorpsiyon modeline

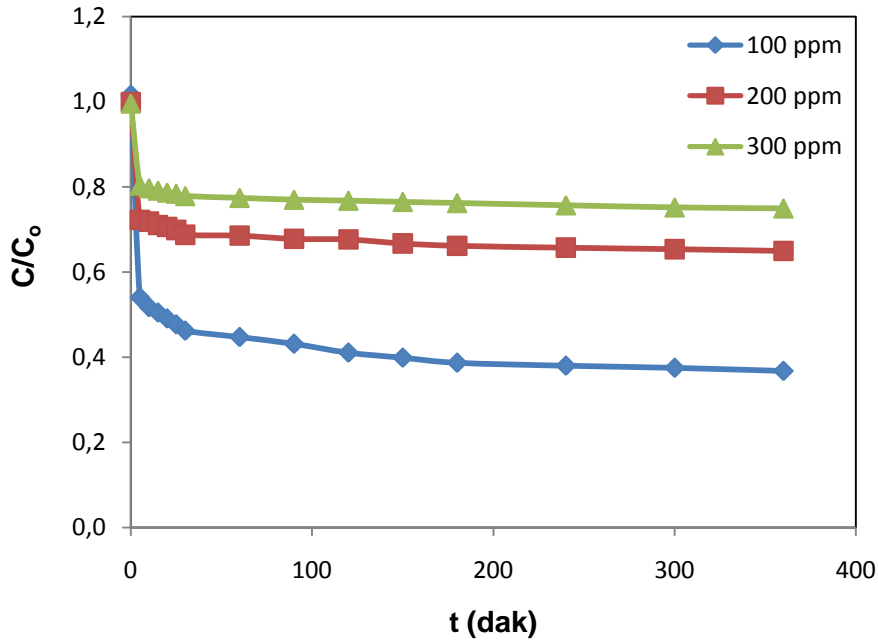
uyacağı düşünölmüştür. Buna göre farklı sıcaklıklarda Langmuir modelinin adsorpsiyon dengesini en iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.13. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması

25°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
65,55	61,92	5,98	58,89	10,16
68,40	69,03	0,93	62,31	0,09
70,53	71,88	1,91	64,56	0,08
73,21	73,18	0,04	66,06	9,75
74,92	73,93	1,32	67,20	10,30
Ortalama % hata		2,04		6,08
35°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
67,12	65,86	1,88	69,10	2,95
72,33	72,84	0,71	73,46	1,56
75,16	75,35	0,25	76,33	1,56
77,00	76,42	0,76	78,17	1,52
77,25	77,03	0,29	79,58	3,01
Ortalama % hata		0,78		2,12
45°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
68,48	68,64	0,24	72,13	5,34
74,04	75,50	1,99	76,49	0,71
75,70	77,78	2,75	79,37	4,85
79,48	78,71	0,97	81,21	2,18
79,08	79,26	0,23	82,61	4,47
Ortalama % hata		1,24		3,51

5.2.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerdeki kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 4.0'de ve 25°C sabit sıcaklıkta C/C_0 'a karşı t eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.15) ve bu eğrilere t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan k_1 değerleri ise Çizelge 5.14.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç Metribuzin derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır.



Şekil 5.15. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH =4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.=150 rpm)

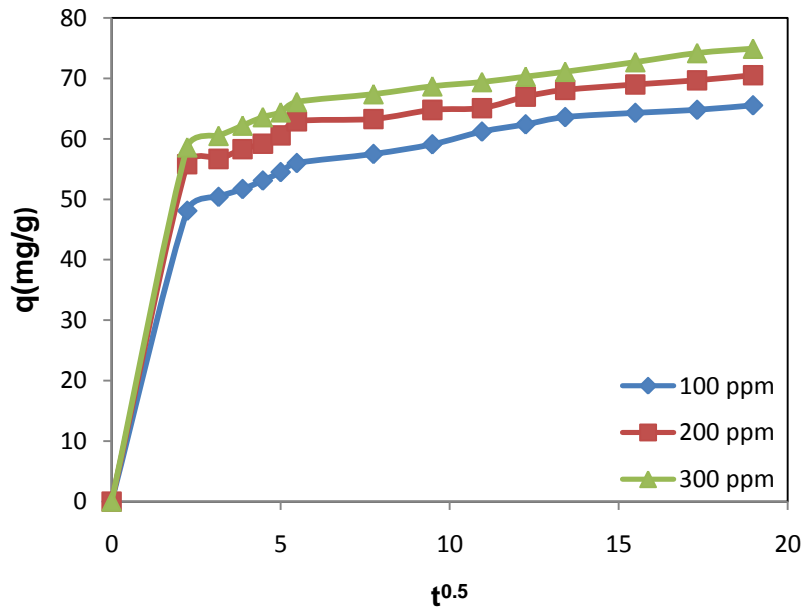
Çizelge 5.14. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç metribuzin derişimlerinde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

C_0 (mg/L)	k_1 (cm/dak)
102,7	0,278
201,9	0,164
302,8	0,107

Çalışılan tüm derişimlerde sıcaklığın dış taraf kütle aktarım katsayısına çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

5.2.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimindeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 4.0'de ve 25°C sabit sıcaklıkta q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.16) ve q'nun $t^{0.5}$ ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan K değerleri Çizelge 5.15.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç Metribuzin derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.16. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH =4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.=150 rpm)

Çizelge 5.15. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

C_0 (mg/L)	K (mg/g.dak ^{0.5})
102,7	25,32
201,9	29,95
302,8	32,21

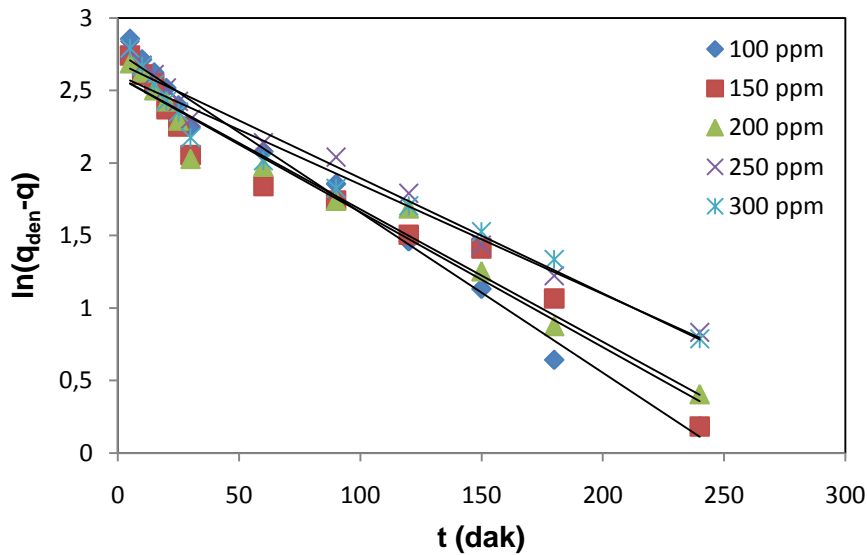
Çalışılan tüm derişimlerde sıcaklığın iç difüzyon hız sabitine çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

5.2.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

Metribuzin'in Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine daha iyi uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

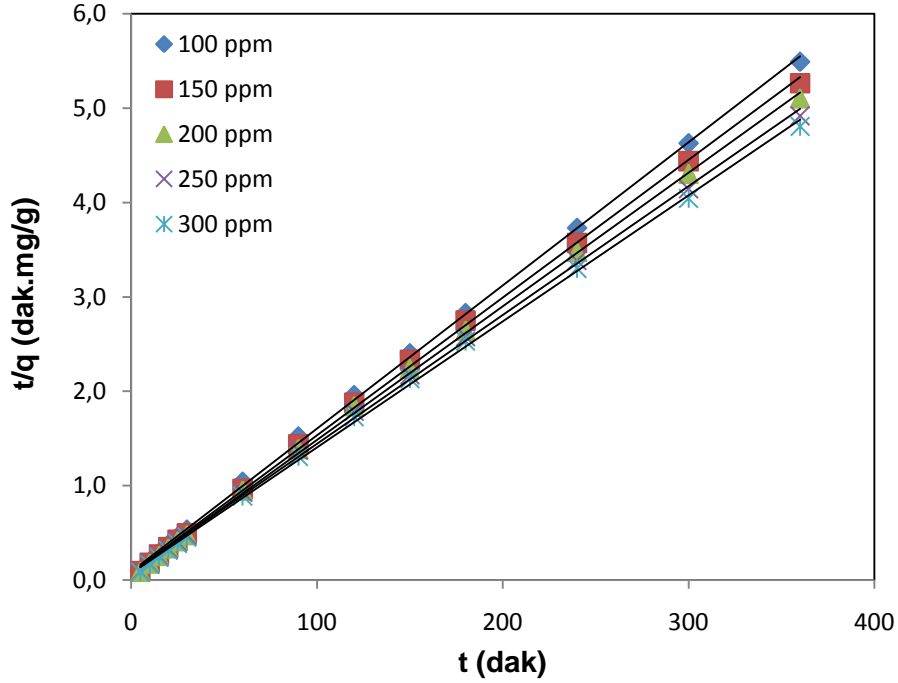
Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere $\ln(q_{den}-q)$ 'a karşı t doğrularından birinci derece hız sabitleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 5.17.'de, çalışılan bütün derişim ve sıcaklıklarda bulunan $k_{1,ad}$, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.16.'da ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklığın Metribuzin için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan derişimle azaldığı, artan sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.17. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t/q 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 5.18.'de, çalışılan bütün derişim ve sıcaklıklarda bulunan $k_{2,ad}$, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.16.'da birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak $k_{2,ad}$ değerlerinin artan derişimle azaldığı, artan sıcaklıkla ise arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.18. 25°C'da Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

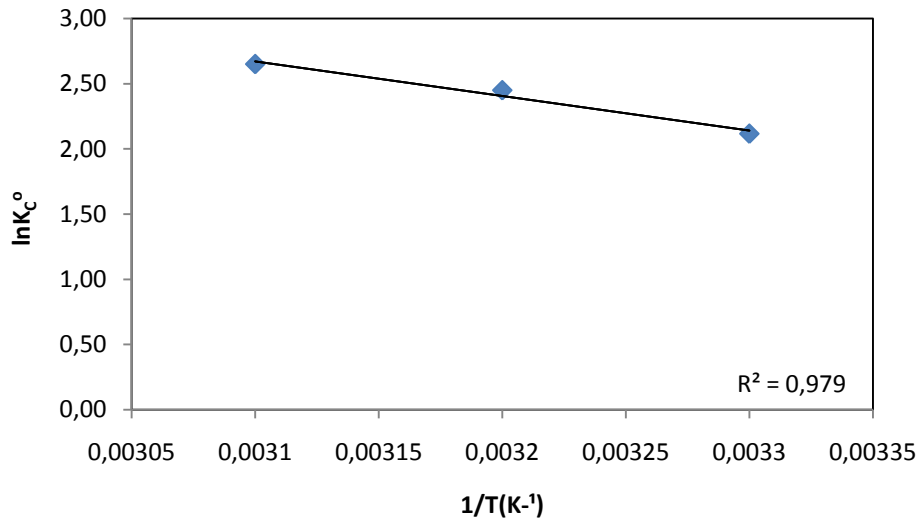
Çizelge 5.16. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.

25°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
102,7	65,55	2,53	15,84	0,987	48,52	65,78	1,000
149,1	68,40	2,14	13,38	0,954	35,04	68,49	1,000
201,9	70,53	2,09	13,38	0,969	26,33	70,42	1,000
253,4	73,21	1,84	14,74	0,983	19,25	72,99	1,000
302,8	74,92	1,75	13,55	0,960	11,67	74,62	1,000
35°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
100,4	67,12	2,62	23,87	0,970	57,41	68,02	1,000
148,5	72,33	2,23	18,49	0,967	46,64	72,46	1,000
203,4	75,16	2,16	18,65	0,968	33,78	75,75	1,000
254,1	77,00	2,02	18,41	0,984	25,84	76,92	1,000
302,6	77,25	1,95	15,86	0,975	18,45	77,51	1,000
45°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
99,6	68,48	2,71	29,48	0,979	63,82	69,93	1,000
151,8	74,04	2,48	22,02	0,971	54,61	73,85	1,000
202,6	75,70	2,25	17,68	0,972	48,73	76,33	1,000
253,7	79,48	2,11	18,51	0,969	31,04	80,00	1,000
302,1	79,08	2,09	18,48	0,985	23,21	79,36	1,000

Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerleri deneysel q_{den} değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

5.2.2.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması

Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması için, öncelikle denge sabiti değeri K_c^o 25°C sıcaklıkta 8,3 olarak bulunmuştur. Bu değer Gibbs serbest enerji değişimini bulmak için Eş. 3.21'de kullanılmış ve ΔG^o değeri (-5,24) kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ardından 25, 35 ve 45°C'da hesaplanan $\ln K_c^o$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 5.19.), elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^o (18,78) kJ/mol olarak, doğrunun y eksenini kesim noktasından da ΔS^o (+0,090) kJ/mol K olarak bulunmuştur. ΔG^o 'ın negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH^o değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔS^o 'ın pozitif olması katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.



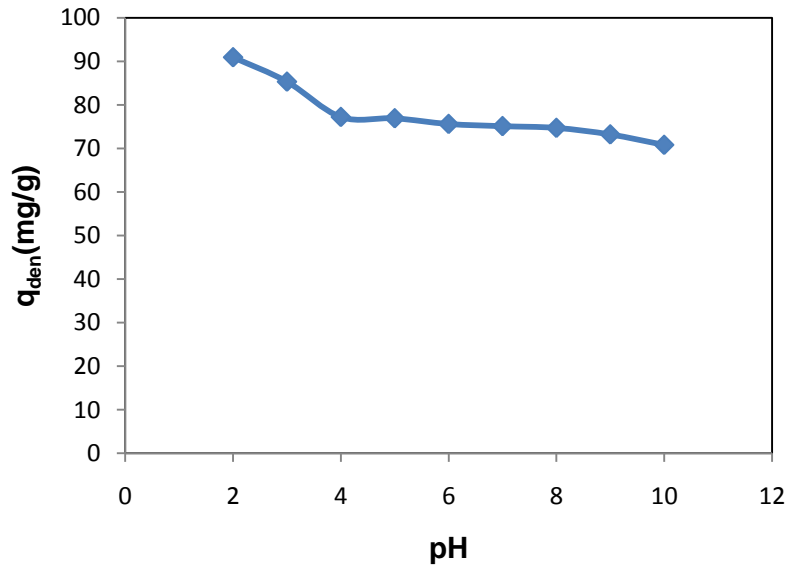
Şekil 5.19. Ş.P.K.A.K'na Metribuzin adsorpsiyonunda $\ln K_c^o$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=4.0, $C_o=100$ mg/L, $X_o=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

5.3. Ticari Toz Aktif Karbon Çalışmaları

5.3.1. 2,4-D'nin Ticari Aktif Karbona Adsorpsiyonu

5.3.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Ticari aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın 2,4-D'nin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç 2,4-D derişiminde, pH 2-10 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.20.'den görüldüğü gibi en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarı pH 2.0 değerinde gözlenmiştir. Optimum çalışma pH'ı 2,4-D için 2.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.20. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm).

5.3.1.2. Başlangıç Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi

Başlangıç derişimi ve sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 2.0' de 100-300 mg/L başlangıç derişim aralığında, 25-45°C sıcaklık aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Çizelge 5.17.'de başlangıç derişimi ve sıcaklığın değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

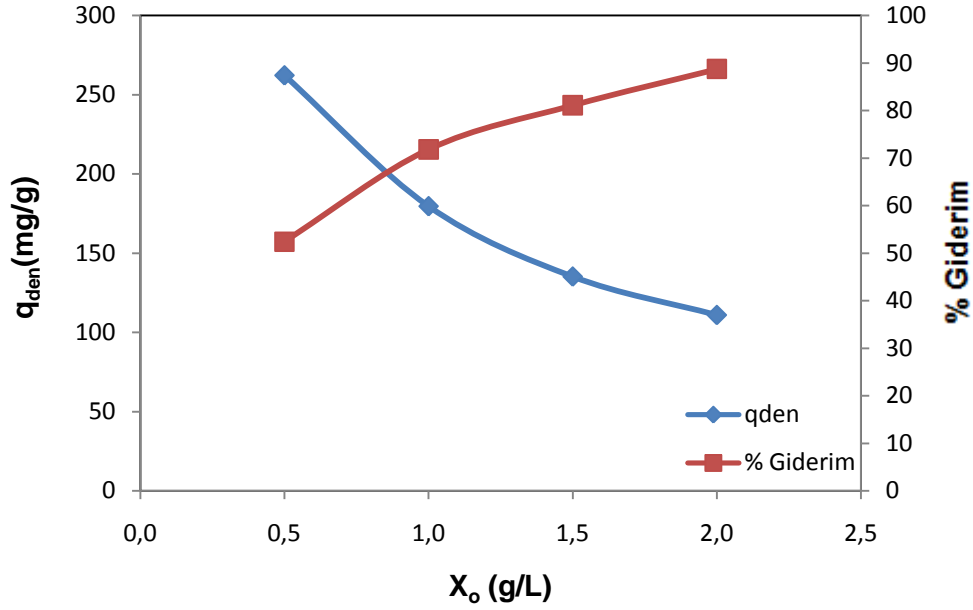
Çizelgeden başlangıç 2,4-D derişiminin artmasıyla her üç sıcaklıkta da, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarının arttığı gözlenmektedir. 100-300 mg/L 2,4-D derişim aralığında, sıcaklığın artmasıyla dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarında küçük oranda bir azalma görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.17. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan 2,4-D miktarları ve % giderim değerleri (pH=2.0, $X_o=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

25°C			35°C			45°C		
C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_o (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
101,1	92,09	91,1	100,5	91,05	90,6	101,4	91,41	90,1
152,8	134,11	87,7	151,4	129,28	85,3	149,4	125,95	84,3
202,2	168,19	83,1	201,5	162,34	80,5	202,8	161,32	79,5
252,8	192,67	76,2	251,8	184,38	73,2	252,4	181,51	71,9
304,1	209,89	69,0	302,5	200,97	66,4	302,9	196,27	64,8

5.3.1.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına ve % 2,4-D giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş bulunan sonuçlar Şekil 5.21.'de gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



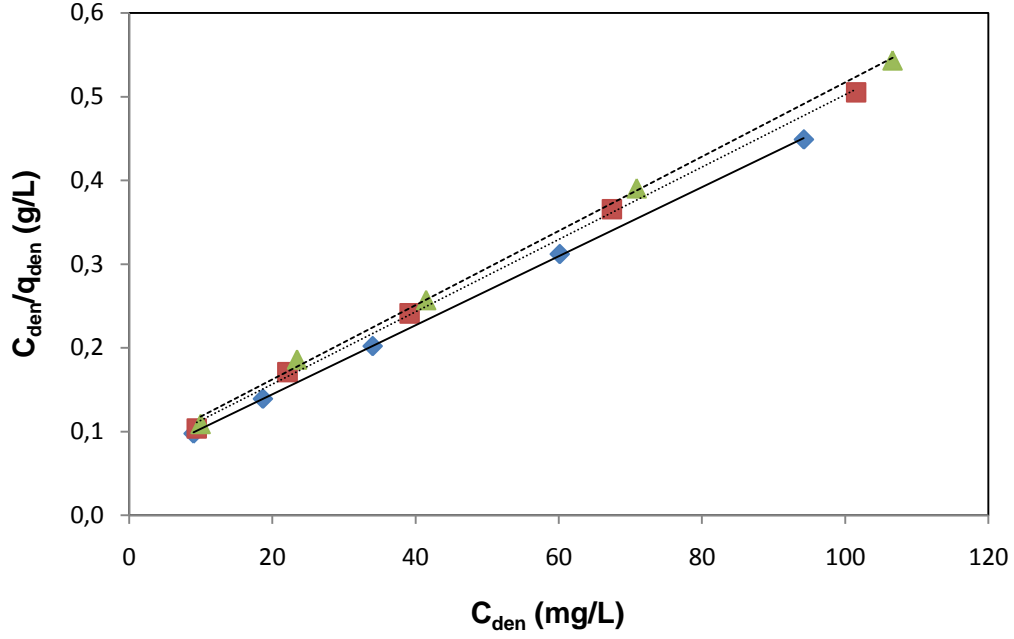
Şekil 5.21. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim kütlesi başına adsorplanan 2,4-D miktarına ve % 2,4-D giderimine etkisi (T=25°C, pH=2.0, C₀= 250 mg/L, K.H.= 150 rpm).

5.3.1.4. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda, pH 2.0 değerinde elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, Microsoft Office 2007 paket programı Excel lineer programlama yöntemiyle Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin bulunmasında kullanılmıştır.

Langmuir Adsorpsiyon İzotermeleri

pH 2.0'de farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermeleri Şekil 5.22.'de bu modelden hesaplanan Q^0 ve b model sabitleri ise Çizelge 5.18.'de verilmiştir



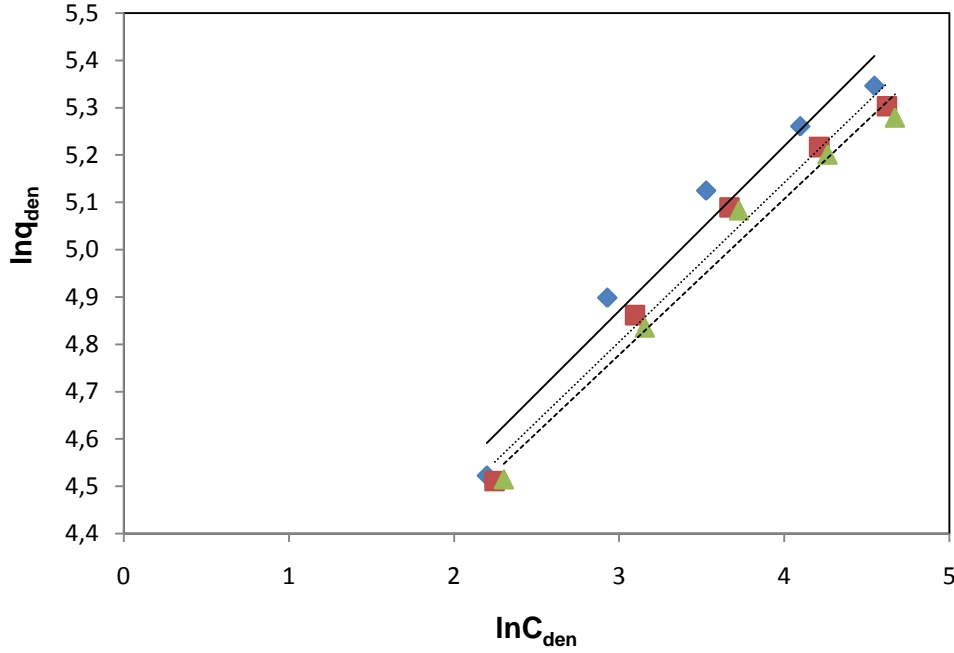
Şekil 5.22. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH =2.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm) (deneysel, ◆ 25°C, ■ 35°C, ▲ 45°C) (teorik, — 25°C, 35°C, - - - - - 45°C)

Çizelge 5.18. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	b (L/mg)	Q^0 (mg/g)	R^2
25	0,066	243,90	0,999
35	0,061	231,48	0,998
45	0,060	225,73	0,998

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

pH 2.0'de farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 5.23.'de, bu modelden hesaplanan K_F ve n adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 5.19.'da verilmiştir.



Şekil 5.23. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi (pH =2.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm) (deneysel, \blacklozenge 25°C, \blacksquare 35°C, \blacktriangle 45°C) (teorik, — 25°C, 35°C, - - - - - 45°C)

Çizelge 5.19. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	n	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	R ²
25	2,86	45,83	0,962
35	2,97	44,49	0,980
45	3,03	44,20	0,979

Adsorpsiyon Modellerinden Elde Edilen Teorik Denge Değerlerinin Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması

Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda 25, 35 ve 45°C'da elde edilen deneysel q_{den} değerleriyle, Excel lineer programlama yöntemi yardımıyla hesaplanan Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik q_{den} değerleri Çizelge 5.20.'de % hata ve % ortalama hata değerleri verilerek karşılaştırılmış ve deneysel sonuçların en iyi hangi adsorpsiyon modeline uyduğu

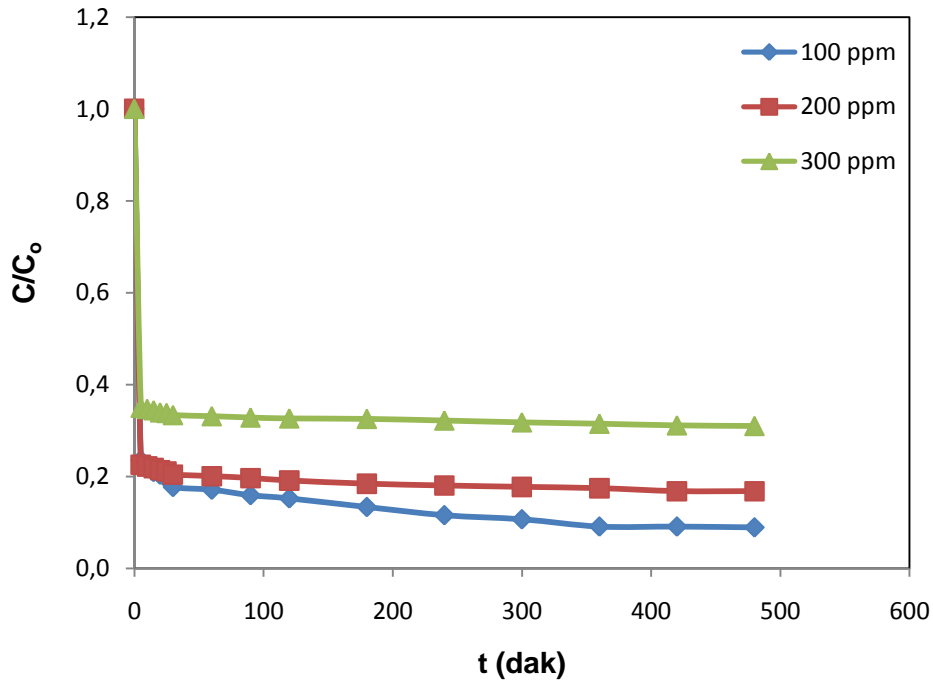
araştırılmıştır. Deney sisteminin, minimum ortalama % hata değerini veren adsorpsiyon modeline uyacağı düşünülmüştür. Buna göre farklı sıcaklıklarda Langmuir modelinin adsorpsiyon dengesini en iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.20. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması

25°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
92,09	91,08	1,10	98,64	7,12
134,11	134,82	0,53	127,20	5,15
168,19	168,84	0,39	156,73	6,81
192,67	194,89	1,15	191,16	0,78
209,89	210,17	0,13	223,56	6,51
Ortalama % hata		0,66		5,28
35°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
91,05	85,12	6,51	94,79	4,11
129,28	133,44	3,22	126,21	2,38
162,34	163,59	0,77	152,98	5,77
184,38	186,52	1,16	183,69	0,38
200,97	199,54	0,71	210,83	4,90
Ortalama % hata		2,47		3,51
45°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
91,41	84,87	7,15	92,70	1,41
125,95	132,25	5,01	122,69	2,58
161,32	161,28	0,02	148,12	8,18
181,51	182,95	0,80	177,18	2,39
196,27	195,36	0,46	202,78	3,32
Ortalama % hata		2,69		3,58

5.3.1.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerindeki kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 2.0'de ve 25°C sabit sıcaklıkta C/C_0 'a karşı t eğrileri çizilmiş (Şekil 5.24) ve bu eğrilere t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan k_f değerleri ise Çizelge 5.21.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç 2,4-D derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır.



Şekil 5.24. 25°C'da ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH =2.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.=150 rpm)

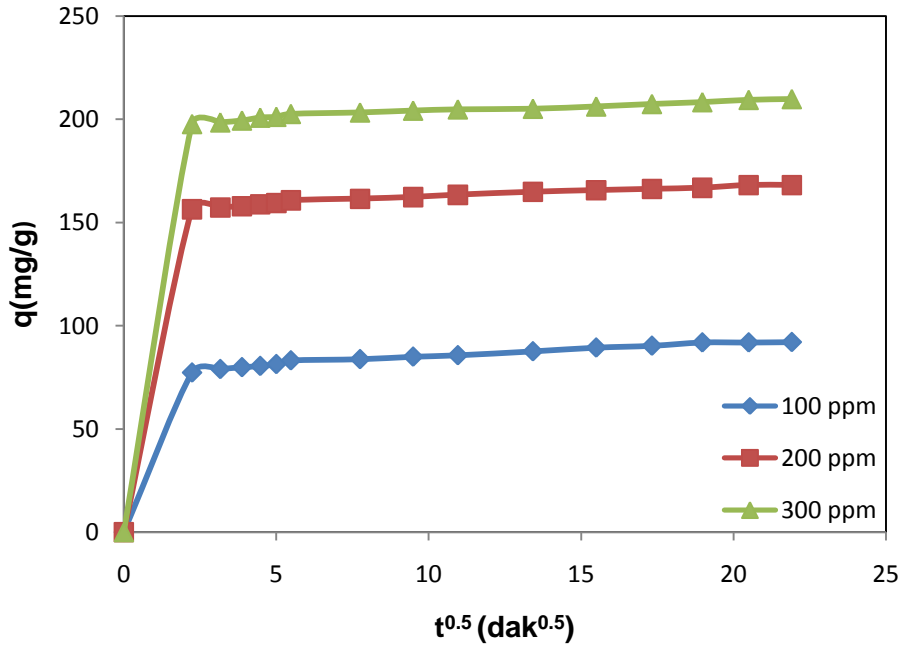
Çizelge 5.21. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

C_0 (mg/L)	k_f (cm/dak)
101,1	0,580
202,2	0,549
304,1	0,476

Çalışılan tüm derişimlerde sıcaklığın dış taraf kütle aktarım katsayısına çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

5.3.1.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerdeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 2.0'de ve 25°C sabit sıcaklıkta q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.25) ve q'nun $t^{0.5}$ ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan K değerleri Çizelge 5.22.'de sunulmuştur. Çizelge 5.24.'den görüldüğü gibi başlangıç 2,4-D derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.25. 25°C'da ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH =2.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.=150 rpm)

Çizelge 5.22. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

C_0 (mg/L)	K (mg/g.dak ^{0.5})
101,1	34,57
202,2	55,69
304,1	61,23

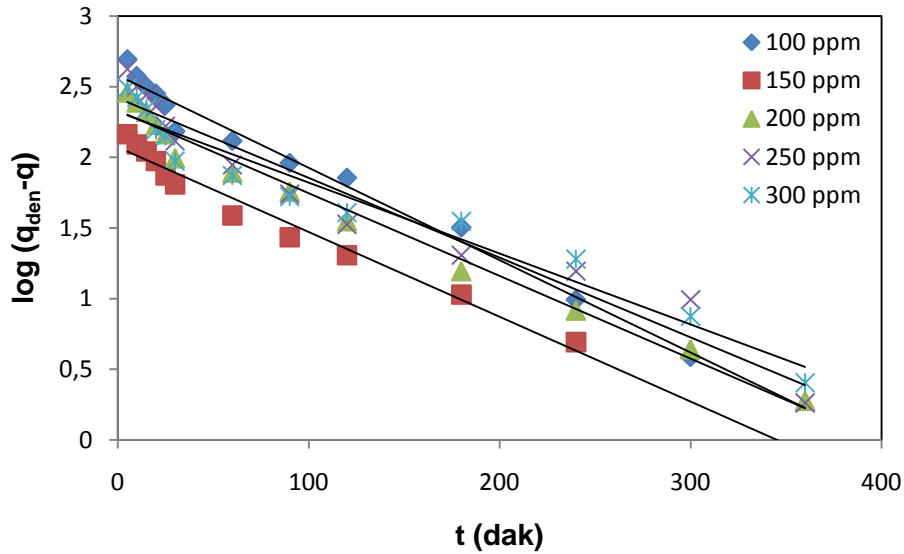
Çalışılan tüm derişimlerde sıcaklığın iç difüzyon hız sabitine çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

5.3.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

2,4-D'nin ticari aktif karbona adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine daha iyi uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

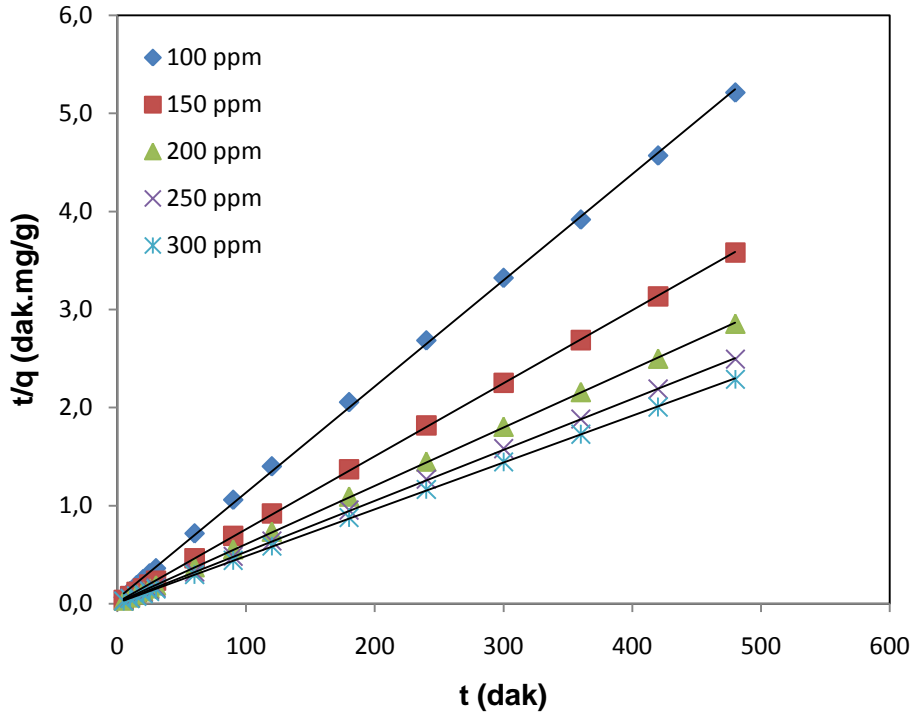
Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 5.26.'da, çalışılan tüm derişim ve sıcaklıklarda bulunan $k_{1,ad}$, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.23.'de ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklığın 2,4-D için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.26. 25°C'da ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t/q 'ya karşı t doğrularından ikinci derece hız sabitleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 5.27.'de, çalışılan bütün derişim ve sıcaklıklarda bulunan $k_{2,ad}$, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.23.'de birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak $k_{2,ad}$ değerlerinin artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.27. 25°C'da ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

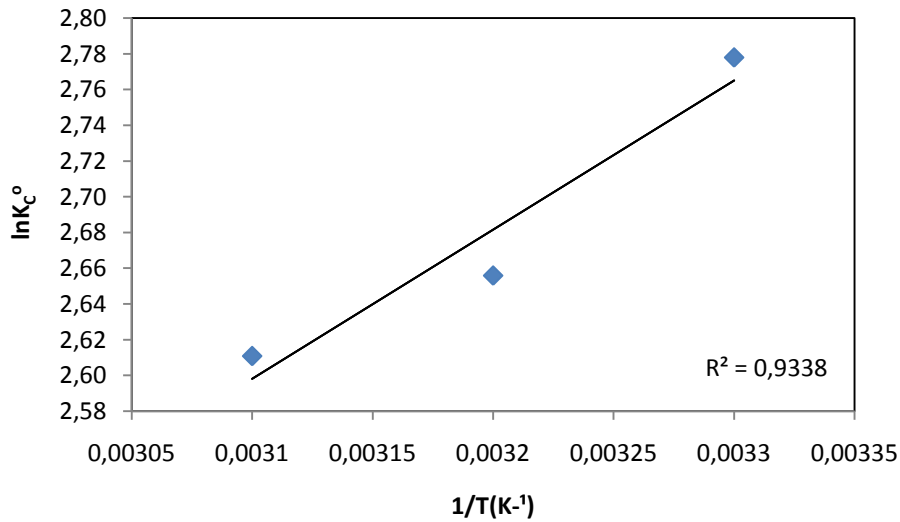
Çizelge 5.23. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç 2,4-D derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.

25°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
101,1	92,09	1,88	13,18	0,981	58,45	90,90	1,000
152,8	134,11	1,76	7,92	0,970	49,04	135,1	1,000
202,2	168,19	1,58	10,27	0,983	46,27	169,4	1,000
252,8	192,67	1,54	11,13	0,946	42,36	192,3	1,000
304,1	209,89	1,40	10,19	0,950	39,07	208,3	1,000
35°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
100,5	91,05	1,77	13,06	0,963	52,45	90,82	1,000
151,4	129,28	1,51	11,35	0,982	45,03	129,87	1,000
201,5	162,34	1,40	10,91	0,966	43,34	161,75	1,000
251,8	184,38	1,35	11,95	0,953	40,12	183,62	1,000
302,5	200,97	1,28	10,72	0,950	36,23	199,41	1,000
45°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
101,4	91,41	1,49	14,77	0,958	48,62	91,74	1,000
149,4	125,95	1,38	8,36	0,976	40,34	126,58	1,000
202,8	161,32	1,33	10,31	0,967	31,90	161,29	1,000
252,4	181,51	1,28	10,27	0,916	30,77	181,81	1,000
302,9	196,27	1,15	10,17	0,939	29,41	196,21	1,000

Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerleri deneysel q_{den} değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

5.3.1.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması

Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması için, öncelikle denge sabiti değeri K_c^0 25°C sıcaklıkta 16,1 olarak bulunmuştur. Bu değer Gibbs serbest enerji değişimini bulmak için Eş. 3.21'de kullanılmış ve ΔG^0 değeri (-6,88) kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ardından 25, 35 ve 45°C'da hesaplanan $\ln K_c^0$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 5.28.), elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 (-6,94) kJ/mol olarak, doğrunun y eksenini kesim noktasından da ΔS^0 +0,008 kJ/mol K olarak bulunmuştur. ΔG^0 'ın negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, ΔS^0 'ın pozitif olması katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.



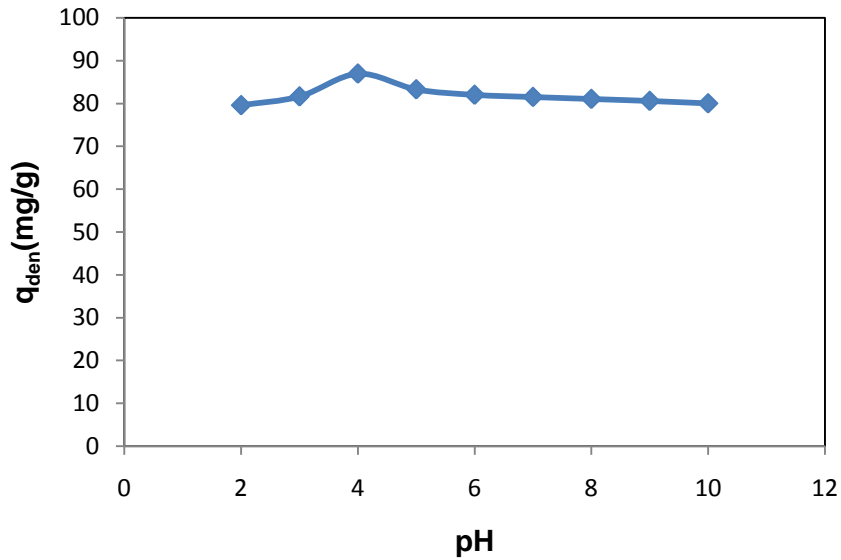
Şekil 5.28. Ticari aktif karbona 2,4-D adsorpsiyonunda $\ln K_c^0$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=2.0, $C_0=100$ mg/L, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

5.3.2. Metribuzin'in Ticari Aktif Karbona Adsorpsiyonu

5.3.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Ticari aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı kesikli sistem çalışmalarında, başlangıç pH'nın Metribuzin'in dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç Metribuzin derişiminde, pH 2-10 aralığında incelenmiştir (Şekil 5.29).

Şekilden görüldüğü gibi en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarı pH 4.0 değerinde gözlenmiştir. Optimum çalışma pH'ı Metribuzin için 4.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 5.29. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm).

5.3.2.2. Başlangıç Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi

Başlangıç derişimi ve sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 4.0'de 100-300 mg/L başlangıç derişim aralığında, 25-45°C sıcaklık aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Çizelge 5.24.'de başlangıç derişimi ve sıcaklığın değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri verilmiştir.

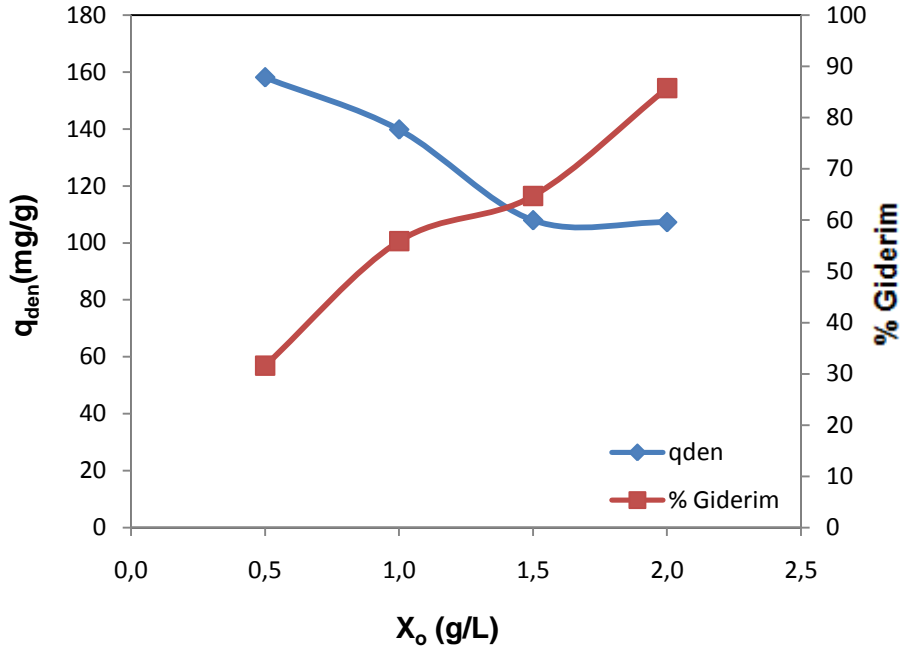
Çizelge 5.24.'de başlangıç Metribuzin derişiminin artmasıyla her üç sıcaklıkta da, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarının arttığı gözlenmektedir. Ayrıca bu derişim aralığında sıcaklığın artmasıyla da dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarında artış görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.24. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan Metribuzin miktarları ve % giderim değerleri (pH=4.0 $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

25°C			35°C			45°C		
C_0 (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_0 (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_0 (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
102,7	88,60	86,2	100,8	89,46	88,7	102,6	93,33	90,9
154,6	114,17	73,8	153,4	114,83	74,8	153,7	119,06	77,4
203,1	134,86	66,4	204,1	138,95	68,0	204,0	142,34	69,7
254,2	143,84	56,5	252,7	146,21	57,8	251,6	150,12	59,6
303,4	146,66	43,8	302,6	148,94	49,2	303,3	154,65	50,9

5.3.2.3. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına ve % Metribuzin giderimine etkisi, adsorbent derişiminin 0,5-2 g/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiş bulunan sonuçlar Şekil 5.30.'da gösterilmiştir. Şekilden adsorbent derişimi arttıkça, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Metribuzin değerlerinin azaldığı adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.



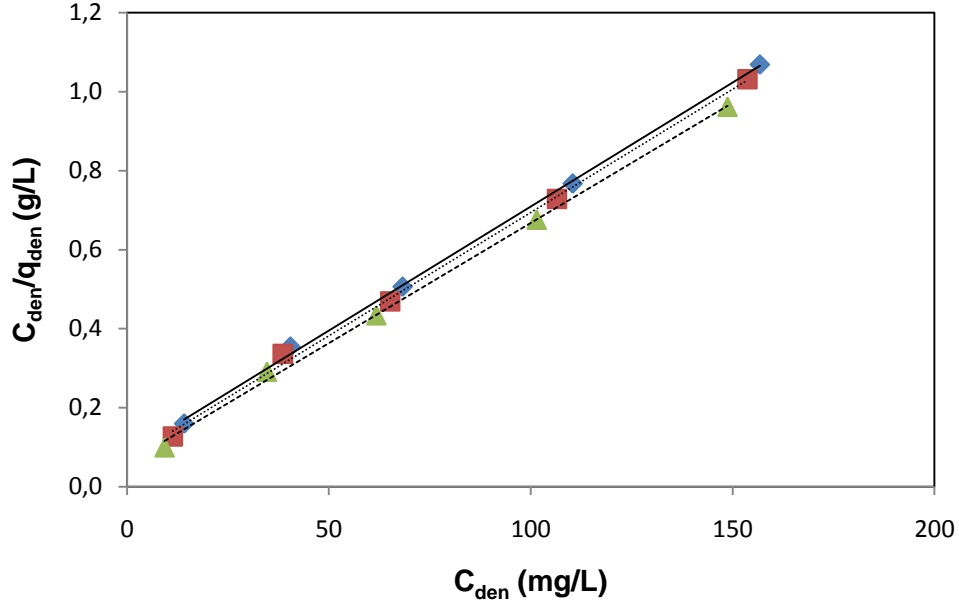
Şekil 5.30. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin dengede birim kütlesi başına adsorplanan Metribuzin miktarına ve % Metribuzin giderimine etkisi (T=25°C, pH=4.0, C₀= 250 mg/L, K.H.= 150 rpm).

5.3.2.4. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda, pH 4.0 değerinde elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, Microsoft Office 2007 paket programı Excel lineer programlama yöntemiyle Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin bulunmasında kullanılmıştır

Langmuir Adsorpsiyon İzotermeleri

pH 4.0'de farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermeleri Şekil 5.31.'de bu modelden hesaplanan Q° ve b model sabitleri ise Çizelge 5.25.'de verilmiştir.



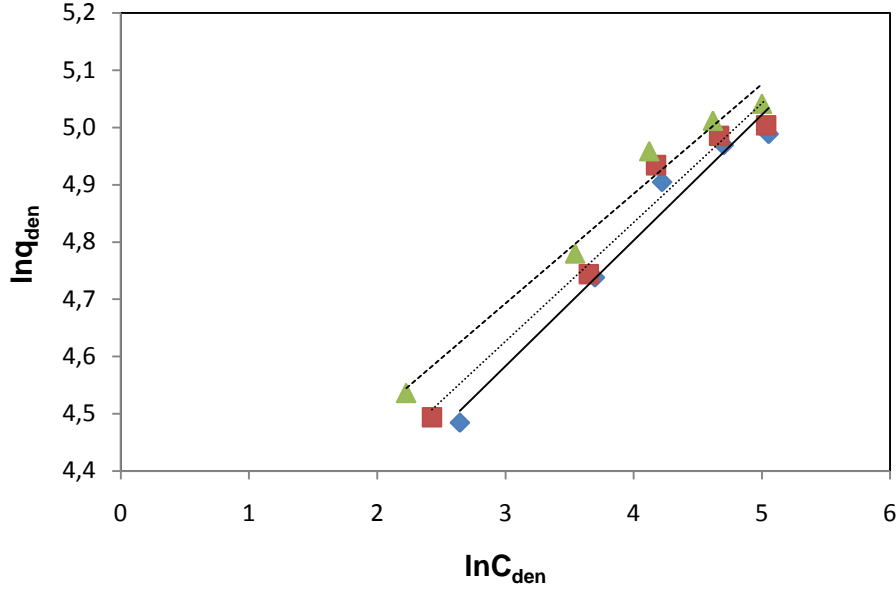
Şekil 5.31. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH =4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm) (deneysel, \blacklozenge 25°C, \blacksquare 35°C, \blacktriangle 45°C) (teorik, — 25°C 35°C, - - - - - 45°C)

Çizelge 5.25. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	b (L/mg)	Q_0 (mg/g)	R^2
25	0,077	158,73	0,998
35	0,089	160,00	0,998
45	0,103	164,20	0,998

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

pH 4.0'de farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 5.32.'de, bu modelden hesaplanan K_F ve n adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 5.26.'da verilmiştir.



Şekil 5.32. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi (pH =4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm) (deneysel, \blacklozenge 25°C, \blacksquare 35°C, \blacktriangle 45°C) (teorik, — 25°C 35°C, - - - - - 45°C)

Çizelge 5.26. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	n	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	R ²
25	4,54	50,60	0,969
35	4,83	54,70	0,963
45	5,23	61,43	0,976

Adsorpsiyon Modellerinden Elde Edilen Teorik Denge Değerlerinin Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması

Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda 25, 35 ve 45°C' da elde edilen deneysel q_{den} değerleriyle, Excel lineer programlama yöntemi yardımıyla hesaplanan Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik q_{den} değerleri Çizelge 5.27.'de % hata ve % ortalama hata değerleri verilerek karşılaştırılmış ve deneysel sonuçların en iyi hangi adsorpsiyon modeline uyduğu araştırılmıştır. Deney sisteminin, minimum ortalama % hata değerini veren

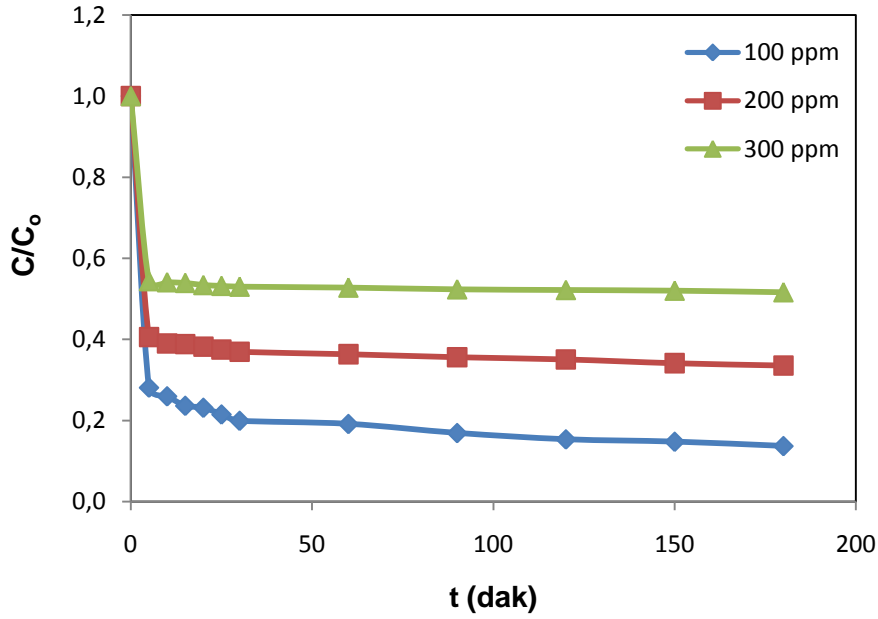
adsorpsiyon modeline uyacağı düşünölmüştür. Buna göre farklı sıcaklıklarda Langmuir modelinin adsorpsiyon dengesini en iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.27. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması

25°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
88,60	84,93	4,14	81,68	7,80
114,17	121,81	6,70	103,09	9,70
134,86	134,57	0,22	115,73	14,18
143,84	142,87	0,67	128,71	10,52
146,66	147,22	0,38	139,08	5,17
Ortalama % hata		2,42		9,48
35°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
89,46	80,74	9,75	99,95	11,74
114,83	124,15	8,12	128,77	12,14
138,95	136,64	1,66	143,54	3,30
146,21	144,85	0,93	158,90	8,68
148,94	149,19	0,16	171,43	15,10
Ortalama % hata		4,12		10,19
45°C				
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
93,33	80,26	14,00	88,40	5,28
119,06	129,29	7,75	111,68	6,20
142,34	141,91	0,30	123,44	13,28
150,12	149,88	0,16	135,58	9,68
154,65	154,15	0,32	145,42	5,97
Ortalama % hata		4,51		8,08

5.3.2.5. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerdeki kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 4.0'de ve 25°C sabit sıcaklıkta C/C_0 'a karşı t eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.33) ve bu eğrilere t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan k_1 değerleri ise Çizelge 5.28.'de sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç Metribuzin derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır.



Şekil 5.33. 25°C'da ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH=4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.=150 rpm)

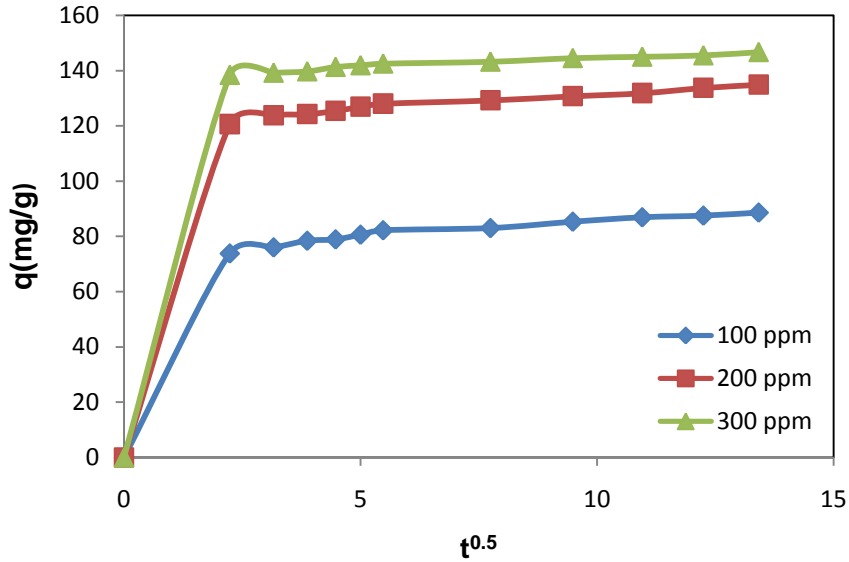
Çizelge 5.28. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç metribuzin derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

C_0 (mg/L)	k_1 (cm/dak)
102,7	0,545
203,1	0,450
303,4	0,347

Çalışılan tüm derişimlerde sıcaklığın dış taraf kütle aktarım katsayısına çok fazla etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

5.3.2.6. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerindeki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 4.0'de ve 25°C sabit sıcaklıkta q 'a karşı $t^{0.5}$ eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.34) ve q 'nın $t^{0.5}$ ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan K değerleri Çizelge 5.32.'de sunulmuştur. Çizelge 5.29.'dan görüldüğü gibi başlangıç Metribuzin derişimi arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.



Şekil 5.34. 25°C'da ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen q 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH =4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.=150 rpm)

Çizelge 5.29. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda, farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

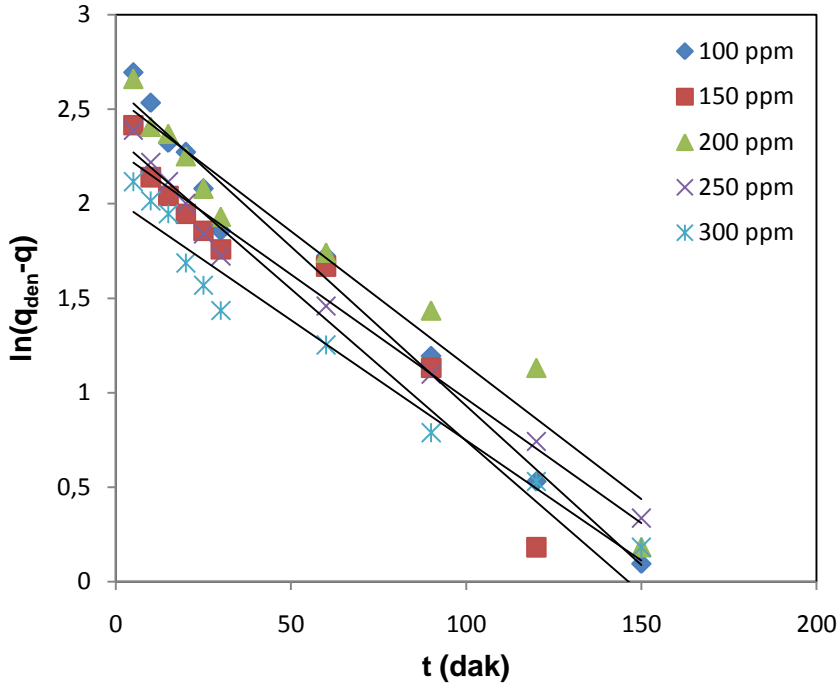
C_0 (mg/L)	K (mg/g.dak ^{0.5})
102,7	33,45
203,1	53,93
303,4	61,89

5.3.2.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması

Metribuzin'in ticari aktif karbona adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine daha iyi uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

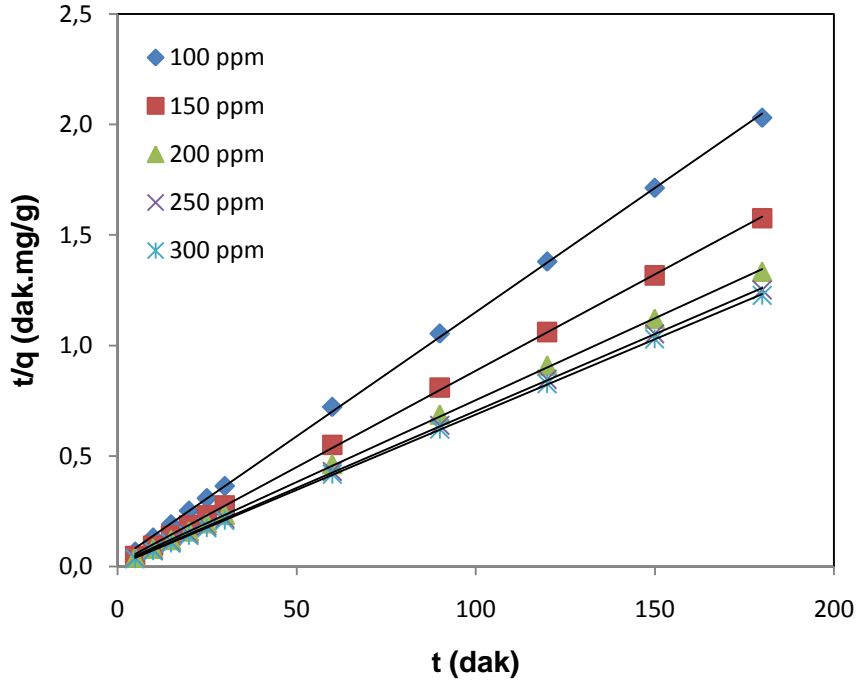
Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere $\ln(q_{den}-q)$ 'a karşı t doğrularından birinci derece hız sabitleri ($k_{1,ad}$) ve q_{den} değerleri farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 5.35.'de, çalışılan bütün derişim ve sıcaklıklarda bulunan $k_{1,ad}$, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.30.'da ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklığın Metribuzin için $k_{1,ad}$ değerlerinin artan derişimle azaldığı, artan sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.35. 25°C'da Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t/q 'ya karşı t doğrularından ikinci derece hız sabitleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 5.36.'da, çalışılan bütün derişim ve sıcaklıklarda bulunan $k_{2,ad}$, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.30.'da birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Çizelgeden birinci kinetik modele benzer olarak $k_{2,ad}$ değerlerinin artan derişimle azaldığı, artan sıcaklıkla ise arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5.36. 25°C'da Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=4.0, $X_0=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

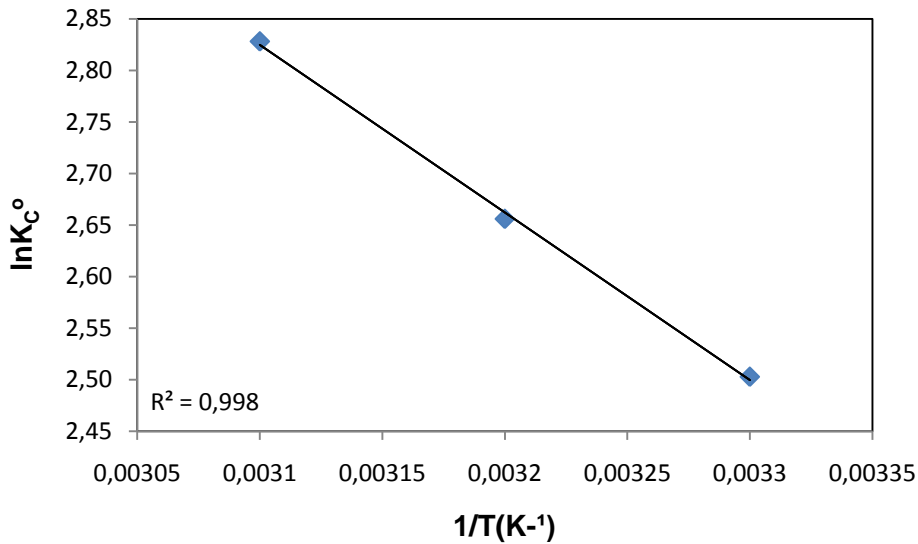
Çizelge 5.30. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç Metribuzin derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması.

25°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
102,7	88,60	3,86	13,65	0,979	46,25	89,28	1,000
154,6	114,17	3,70	10,50	0,930	39,12	114,34	1,000
203,1	134,86	3,27	14,18	0,949	31,03	135,10	1,000
254,2	143,84	3,01	9,79	0,980	23,78	142,82	1,000
303,4	146,66	2,92	7,53	0,965	11,13	147,05	1,000
35°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
100,8	89,46	4,05	12,87	0,977	62,45	90,09	1,000
153,4	114,83	3,79	15,64	0,944	55,68	114,94	1,000
204,1	138,95	3,45	13,36	0,954	43,62	138,88	1,000
252,7	146,21	3,15	9,48	0,951	31,54	147,05	1,000
302,6	148,94	3,03	9,22	0,967	20,73	149,25	1,000
45°C							
		Birinci Derece Kinetik Model			İkinci Derece Kinetik Model		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
102,6	93,33	4,23	16,70	0,973	73,41	92,90	1,000
153,7	119,06	3,93	14,71	0,990	64,85	119,04	1,000
204,0	142,34	3,84	13,32	0,981	52,23	142,85	1,000
251,6	150,12	3,33	11,57	0,969	45,47	149,25	1,000
303,3	154,65	3,31	11,75	0,960	33,68	153,84	1,000

Çizelgeden görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerleri deneysel q_{den} değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerlerinden daha yakındır. Birinci derece kinetik model için çalışılan tüm derişim değerlerinde korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modele göre daha düşük bulunmuştur.

5.3.2.8. Termodinamik Sabitlerin Bulunması

Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması için, öncelikle denge sabiti değeri K_c^o 25°C sıcaklıkta 12,2 olarak bulunmuştur. Bu değer Gibbs serbest enerji değişimini bulmak için Eş. 3.21'de kullanılmış ve ΔG^o değeri (-6,20) kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ardından 25, 35 ve 45°C'da hesaplanan $\ln K_c^o$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 5.37.), elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^o (13,51) kJ/mol olarak, doğrunun y eksenini kesim noktasından da ΔS^o (+0,065) kJ/mol K olarak bulunmuştur. ΔG^o 'ın negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH^o değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔS^o 'ın pozitif olması katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.



Şekil 5.37. Ticari aktif karbona Metribuzin adsorpsiyonunda $\ln K_c^o$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=4.0, $C_o=100$ mg/L, $X_o=1.0$ g/L, K.H.= 150 rpm)

6. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

Yapılan tez çalışmasında, herbisitlerden 2,4-D ve Metribuzin'in şeker pancarı kuspesinden elde edilen toz aktif karbona (Ş.P.K.A.K) ve ticari toz aktif karbona adsorpsiyonu kesikli sistemde başlangıç pH'ının, başlangıç herbisit derişiminin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiş sonuçlar kapasite ve verimlilik açısından karşılaştırılmış ve her bir sistemin matematiksel tanımlaması yapılarak sistemlere ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler saptanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında deneysel veriler, adsorpsiyon denge değerleri (q_{den} : mg herbisit/g adsorbent; C_{den} : mg herbisit/L çözelti), % adsorpsiyon verimi $\{[C_{ad,den} \text{ (mg herbisit/L çözelti)}]_{t=tden} / [C_o \text{ (mg Herbisit/L çözelti)}]_{t=0}\} \times 100$ cinsinden hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda ilk olarak başlangıç pH'ının denge adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırılmış ve her iki adsorbent için de 2,4-D adsorpsiyonunun pH 2.0'de, Metribuzin için ise pH 4.0'de en yüksek kapasite değerlerine ulaşıldığı gözlenmiştir. Ticari aktif karbon hem sahip olduğu büyük yüzey alanı hem de içerdiği çeşitli fonksiyonel gruplardan dolayı hem 2,4-D'yi hem de Metribuzin'i çalışılan diğer pH değerlerinde de yüksek kapasiteyle adsorplamıştır. Küspe aktif karbonuna 2,4-D'nin adsorpsiyonunda pH'ın çok kuvvetli etkisi gözlenmiş ve pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin keskin olarak azaldığı görülmüştür. 2,4-D'nin pKa değeri 2,4 civarında olup, bu pH değerinin üzerinde 2,4-D iyonları negatif yüklenmektedir. Bu durumda pH arttıkça negatif yüklü küspe aktif karbonu ile 2,4-D iyonları birbirini itmiş ve adsorpsiyon azalmıştır. Metribuzin'in pH'a bağlı küspe aktif karbonuna adsorpsiyonunda ise yine çalışılan tüm pH'larda oldukça yüksek adsorpsiyon kapasite değerleri gözlenmiştir. Bu durum Metribuzin adsorpsiyonunda daha farklı mekanizmaların etkin olduğunu göstermektedir.

Sıcaklığın her bir adsorbentin her bir herbisiti adsorplama kapasitesine etkisi, her bir kirletici için bulunan optimum pH değerinde sıcaklık 25-45°C arasında değiştirilerek farklı başlangıç herbisit derişimlerinde incelendiğinde, her iki adsorbentte de 2,4-D için maksimum adsorpsiyon kapasitesine 25°C'da, Metribuzin için ise 45°C'da ulaşıldığı gözlenmiştir. 2,4-D adsorpsiyonunun

ekzotermik, Metribuzin adsorpsiyonunun ise endotermik karakterli olduğuna karar verilmiştir.

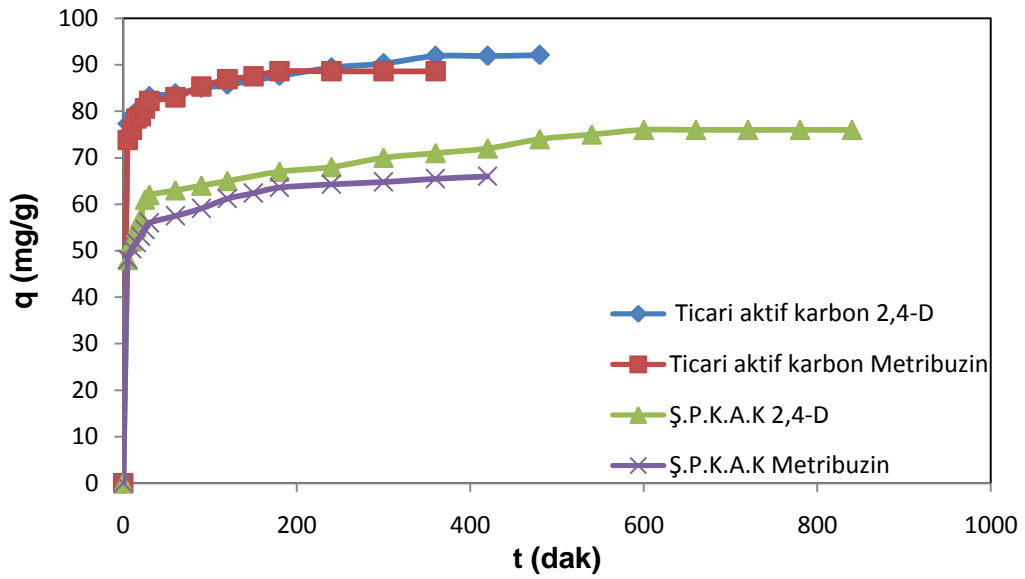
25-45°C arasında her bir herbisit her bir adsorbente adsorpsiyonunda, başlangıç herbisit derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliğine etkisi incelendiğinde ise, herbisit derişimindeki artışın, sürücü güç ΔC 'yi artırdığından, dengede adsorplanan 2,4-D ve Metribuzin miktarlarını artırdığı, adsorpsiyon verimini ise azalttığı saptanmıştır. Her bir adsorbent için çalışılan tüm sıcaklıklarda 100 mg/L başlangıç 2,4-D ve Metribuzin derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan herbisit miktarları ve % giderim değerleri Çizelge 6.1.'de toplu olarak sunulmuştur. Çizelgeden dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan 2,4-D ve Metribuzin miktarlarının ve % giderim değerlerinin ticari aktif karbon adsorpsiyonunda en yüksek olduğu görülmektedir. Ancak Ş.P.K.A.K'nun da bu derişimdeki her iki kirletici için de oldukça yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu da gözden kaçırılmamalıdır.

Çizelge 6.1. 25, 35 ve 45°C'da 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda 100 mg/L başlangıç 2,4-D ve Metribuzin derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D ve Metribuzin miktarları ve % giderim değerleri.

Ticari aktif karbon					Şeker pancarı küspesi aktif karbonu			
2,4-D			Metribuzin		2,4-D		Metribuzin	
T(°C)	q _{den} (mg/g)	% Giderim	q _{den} (mg/g)	% Giderim	q _{den} (mg/g)	% Giderim	q _{den} (mg/g)	% Giderim
25	92,09	91,09	88,60	86,27	76,43	75,75	65,55	63,82
35	91,05	90,60	89,46	88,75	71,17	70,75	67,12	66,85
45	91,41	90,15	93,33	90,96	71,37	69,70	68,48	68,75

25°C'da, ticari aktif karbon ve Ş.P.K.A.K'na 100 mg/L'deki 2,4-D ve Metribuzin'in adsorpsiyon eğrileri q'ya karşı t grafikleri olarak Şekil 6.1.'de karşılaştırılmıştır. Şekilden ticari aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı durumda her iki herbisit de yaklaşık aynı adsorpsiyon hızıyla ilk 10 dakika içerisinde yaklaşık %80'lerinin adsorplandığı, ancak Metribuzin adsorpsiyonunun 2,4-D adsorpsiyonuna göre çok daha kısa sürede dengeye geldiği gözlenmektedir. Metribuzin adsorpsiyonunun 3 saatte dengeye gelmesi adsorpsiyonun fiziksel

karakterli ve kinetik kontrollü olduğunu; 2,4-D için ise denge süresinin yaklaşık 8 saat sürmesi adsorpsiyonda iç difüzyonun da etkin olduğunu göstermektedir. Yine aynı şekilde Ş.P.K.A.K'nun adsorbent olarak kullanıldığı durumda ticari aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı duruma benzer olarak her iki herbisit de yaklaşık aynı adsorpsiyon hızıyla ilk 10 dakika içerisinde yaklaşık %50'lerinin adsorplandığı, ancak Metribuzin adsorpsiyonunun dengeye gelme süresi 6 saat iken, 2,4-D adsorpsiyonunun 12 saatte dengeye geldiği gözlenmektedir. Her iki kirletici için de dengeye gelme süresinin artmasının nedeni Ş.P.K.A.K'nun gözenekliliğinin ve yüzey alanının ticari aktif karbona göre çok daha düşük olmasıdır. Dengeye gelme süresinin artması aynı zamanda iç difüzyon kısıtlamalarının da önemli olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak her iki kirleticinin ticari aktif karbona adsorpsiyonu daha hızlı gerçekleşmiş, her iki adsorbent için Metribuzin'in adsorpsiyonu daha kısa sürede dengeye gelmiştir.



Şekil 6.1. 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda 100 mg/L başlangıç 2,4-D ve Metribuzin derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan 2,4-D ve Metribuzin miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T=25°C, X₀= 1.0 g/L, K.H.= 150 rpm)

2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeli, adsorbent yüzeyindeki belli sayıdaki aktif

merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişimlerinde yüzeyin doğunluğa erişmesinden dolayı kirletici derişiminin artmasıyla, artık daha fazla adsorpsiyonun gözlenmediği teorik bir modeldir. Freundlich modeli ise kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarın arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Bu iki model de çalışılan derişim aralığına bağlı olarak deneysel denge verilerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir. 2,4-D ve Metribuzinin ticari aktif karbon ve ř.P.K.A.K'na adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Her bir herbisit-adsorbent sistemi için çalışılan tüm sıcaklıklarda ve derişim aralığında Langmuir modelinin adsorpsiyon dengesinin çok iyi tanımladığı gözlenmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda her iki herbisit ticari aktif karbona ve ř.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda elde edilen model sabitleri Çizelge 6.2.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.2. 25, 35 ve 45°C'da 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbon ve ř.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon sabitlerinin karşılaştırılması

25°C								
Ticari aktif karbon					şeker pancarı küspesi aktif karbonu			
	Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich	
Herbisit	Q°	b	K _F	n	Q°	b	K _F	n
2,4-D	243,9	0,066	45,83	2,86	90,90	0,115	60,16	14,4
Metribuzin	158,73	0,077	50,60	4,54	76,92	0,108	50,02	13,73
35°C								
Ticari aktif karbon					şeker pancarı küspesi aktif karbonu			
	Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich	
Herbisit	Q°	b	K _F	n	Q°	b	K _F	n
2,4-D	231,48	0,061	44,49	2,97	89,28	0,108	50,85	10,30
Metribuzin	160,00	0,089	54,70	4,83	79,36	0,143	51,67	13,15
45°C								
Ticari aktif karbon					şeker pancarı küspesi aktif karbonu			
	Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich	
Herbisit	Q°	b	K _F	n	Q°	b	K _F	n
2,4-D	225,73	0,060	44,20	3,03	85,98	0,109	54,51	12,98
Metribuzin	164,20	0,103	61,43	5,23	81,30	0,175	54,59	14,28

Çizelgeden, Langmuir modeline göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesini gösteren Q° değerleri karşılaştırıldığında, sıcaklık arttıkça her iki adsorbent için de Metribuzin adsorpsiyonuna ait Q° değerlerinin arttığı, 2,4-D adsorpsiyonuna ait Q° değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca ticari aktif karbonun her iki herbisiti de Ş.P.K.A.K'na göre daha yüksek kapasitede adsorpladığı yine aynı çizelgeden görülmektedir.

2,4-D ve Metribuzin adsorpsiyonunda her bir adsorbent için dış taraf kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon hız sabitleri bulunmuş, 25°C'da farklı derişimlerde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon hız sabitleri Çizelge 6.3.'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. 25°C'da farklı derişimlerde 2,4-D ve Metribuzin'in adsorpsiyonunda elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları ile iç difüzyon hız sabitleri

Ticari aktif karbon				
C_o	2,4-D		Metribuzin	
	k_i(cm/dak)	K(mg/g.dak^{0.5})	k_i(cm/dak)	K(mg/g.dak^{0.5})
100 ppm	0,580	34,57	0,545	33,45
200 ppm	0,549	55,69	0,450	53,93
300 ppm	0,476	61,23	0,347	61,89
Şeker pancarı küspesi aktif karbonu				
C_o	2,4-D		Metribuzin	
	k_i(cm/dak)	K(mg/g.dak^{0.5})	k_i(cm/dak)	K(mg/g.dak^{0.5})
100 ppm	0,217	23,48	0,278	25,32
200 ppm	0,156	34,71	0,164	29,95
300 ppm	0,105	42,26	0,107	32,21

Çizelgeden, her iki adsorbent için de artan başlangıç herbisit derişimiyle dış taraf kütle aktarım katsayılarının azaldığı, iç difüzyon sabitlerinin ise arttığı görülmektedir. Ş.P.K.A.K ile yapılan 2,4-D ve Metribuzin adsorpsiyonlarında elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayılarının ve iç difüzyon hız sabitlerinin ticari aktif karbonla elde edilenlere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

2,4-D ve Metribuzin'in her bir adsorbente adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetiğinin hangi kinetik modele daha iyi uyduğunu saptamak için, deneysel verilere birinci ve ikinci derece pseudo (görünür) kinetik modeller uygulanmıştır. Elde edilen

sonuçlardan; ikinci derece kinetik modelin birinci derece kinetik modele göre tüm herbisit-adsorbent sistemeleri için deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı gözlenmiştir. Birinci derece kinetik modelde adsorpsiyon süresinin artmasıyla doğrusallıktan sapmanın daha da artması nedeniyle, birinci derece kinetik modelin daha kısa sürede dengeye ulaşan sistemler için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Her iki adsorbent için farklı sıcaklıklarda ve 100 mg/L başlangıç 2,4-D ve Metribuzin derişimlerinde hesaplanan birinci ve ikinci derece kinetik model sabitleri Çizelge 6.4.'de karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 2,4-D adsorpsiyonunda birinci ve ikinci derece kinetik sabitlerin sıcaklıkla azaldığı, Metribuzin adsorpsiyonunda ise birinci ve ikinci derece kinetik sabitlerin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.4. Farklı sıcaklıklarda 100 mg/L 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na yapılan adsorpsiyonunda elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik sabitler

Ticari aktif karbon				
T(°C)	2,4-D		Metribuzin	
	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)
25	1,88	58,45	3,86	46,25
35	1,77	52,45	4,05	62,45
45	1,49	48,62	4,23	73,41
Şeker pancarı küspesi aktif karbonu				
T(°C)	2,4-D		Metribuzin	
	$k_{1,ad} \times 10^3$ (1/dak)	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak)
25	9,90	14,93	2,53	48,52
35	9,67	14,42	2,62	57,41
45	8,75	13,84	2,71	63,82

Genel olarak adsorpsiyon hızını etkileyen üç basamak; çözültideki 2,4-D veya Metribuzin iyonlarının sırasıyla adsorbentin yüzeyine, yüzeyden iç taraftaki aktif merkezlere taşınması ve son olarak da aktif yüzeylere bağlanması şeklinde sıralanabilir. Derişime bağlı olarak önerilen dış difüzyon modeli birinci basamağın; iç difüzyon modeli ise ikinci basamağın toplam adsorpsiyon hızını kontrol ettiğini

belirtmektedir. Birinci ve ikinci derece kinetik modeller ise hangi basamağın ne kadar etkin olduğu bilinmeksizin, her üç basamağın da toplam adsorpsiyon hızını etkilediğini göstermektedir. Dış difüzyon ve iç difüzyon modellerinin uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar tüm herbisit-adsorbent sistemleri için toplam adsorpsiyon hızının, ne dış taraf kütle aktarımı ne de iç difüzyon tarafından tek başına kontrol edilmediğini göstermektedir.

25°C sıcaklıkta elde edilen standart termodinamik sabitler ise Çizelge 6.5.'de sunulmuştur. Çizelgeden her iki herbisitinin her iki adsorbente adsorpsiyonunda bulunan negatif standart Gibbs serbest enerji değişimleri, adsorpsiyonun kendiliğinden ve istemli olduğunu göstermektedir. 2,4-D'nin her iki adsorbente adsorpsiyonunda ΔH° değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik karakterini, Metribuzin'in her iki adsorbente adsorpsiyonunda ΔH° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğunu gösterirken; bütün adsorpsiyon sistemlerinde ΔS° değerlerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyon esnasında artan düzensizliği ifade etmektedir.

Çizelge 6.5. 25°C'da 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve Ş.P.K.A.K'na adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler

Ticari aktif karbon			Şeker pancarı küspesi aktif karbonu		
	2,4-D	Metribuzin		2,4-D	Metribuzin
ΔG° (kJ/mol)	-6,88	-6,20	ΔG° (kJ/mol)	-5,81	-5,24
ΔH° (kJ/mol)	-6,94	13,51	ΔH° (kJ/mol)	-4,61	18,78
ΔS° (kJ/mol K)	0,008	0,065	ΔS° (kJ/mol K)	0,004	0,090

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, Kabasakal, (2001)'in 2,4-D'nin kesikli sistemde ticari toz aktif karbona, asitle yıkanmış toz aktif karbona ve granüler aktif karbona adsorpsiyonunda 25°C'da maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 263.2, 333.3 ve 555.6 mg/g olarak bulduğu gözlenmiştir. Singh, (2009)'in ise Metribuzin, Metolachor ve Atrazin pestisitlerini kesikli sistemde uçucu kömür külüne adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 0.56, 1.0, 3.33 mg/g olarak saptadığı tespit edilmiştir. Gupta ve arkadaşları, (2006) 2,4-D ve Karbofuran pestisitlerinin kesikli sistemde gübre ve çelik endüstrisi atıklarına adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 322.5 ve 303.0

mg/g olarak saptamışlardır. Hameed ve arkadaşları (2009) ise 2,4-D'nin hurma çekirdeğinden elde edilen aktif karbona adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesini 238.10 mg/g olarak bulmuşlardır. Tez çalışmasında 25°C'da 2,4-D'nin ve Metribuzin'in şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 90,90 ve 76,92 mg/g olarak bulunması literatürle karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir.

Bu tez çalışmasında atıksularda istenmeyen derişimlerde bulunan ve Türkiye'de yoğun olarak kullanılan herbisitlerden 2,4-D ve Metribuzin'in ticari aktif karbona ve şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun özellikle düşük başlangıç derişimlerinde ticari aktif karbona yakın kapasite ve verimde adsorpsiyon yaptığı gözlenmiştir. Sonuç olarak 2,4-D ve Metribuzin'i hiç adsorplamayan şeker pancarı küspesi ısı aktivasyona tabi tutularak daha gözenekli ve daha büyük yüzey alanına sahip, çok daha etkili ve verimli yeni bir adsorbent hazırlanmıştır. Bu adsorbentle 2,4-D ve Metribuzin'in oldukça yüksek kapasiteyle giderilebildiği bu tez çalışmasında gösterilmiştir.

Gerçek atıksular çok daha fazla sayıda kirleticiyi bir arada içermektedir. Ayrıca tonlarca atıksuyun arıtılması söz konusudur. Bu durumda çalışmanın daha sonraki aşamasında gerçek atıksuların sürekli düzende çalışan dolgulu kolon veya karıştırmalı kap gibi sistemlerde arıtımı araştırılabilir. Bu yaklaşım pratikte uygulanabilirlik açısından daha uygun olacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aksu, Z., 1988, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Aksu, Z., 1998, Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems, in wastewater treatment with algae, Landes Bioscience Publishers, Germany.

Aksu, Z., Tezer S., 2000, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, Separation and Purification Technology, 21, 285-294.

Aksu, Z., 2002, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, Process Biochem, 38, 89-99.

Anonim, 2000, Crop Protection Association Handbook, Peterborough.

Bellot, J. C., Condoret, J. S., 1993, Modelling of liquid chromatography equilibria, Process Biochemistry, 28, 365-376, England.

Blair, A., 2002, Pesticides. Occupational Studies Section. National Cancer Institute, Bethesda.

Bruce, R. L., Broadwood, N. V., King, D. G., 2000, Kinetics of wool dyeing with acid dyes, Textile Research Journal, 70, 525-531.

Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu Tarım İlaçları Alt Komisyonu Raporu, DPT:2591-ÖİK:603, Nisan 2001, Ankara.

Dix, H. M., 1981, Environmental Pollution-Atmosphere, Land, Water and Noise, John Wiley&Sons.

Dronnet, V.M., Axelos M. A.V., Renard, C. M.G.C and Thibault, J.-F., 1997, Carbonhydr. Polym., 34, 73-82.

Dursun, G., Çiçek, H., Dursun, A.Y., 2005, Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp, Journal of Hazardous Materials, 125, 175-182.

Gedikli, S., 2001, Kayseri ili içme Sularında Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Göktürk, F.A., 2007, Pestisit endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Gupta, V.K., Ali, I., Suhas., Saini, V.K., 2006, Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. Journal of Colloid and Interface Science 299, 556-563.

Hameed, B.H., Salman J.M., Ahmad A.L., 2009, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. Journal of Hazardous Materials, 163, 121-126.

Hassler, J.W., 1974, Purification with Activated Carbon, Chemical Publishing Co., USA, 390 p.

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, 8909- 8916.

Kabasakal, E., 2001, Herbisitlerden 2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D)'in adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kantarıcı, M., 2007, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı 25-26 Ekim 2007, s.13-23 , Ankara.

Karabayır, G., 2004, Çeşitli fungus türlerinin metal kompleks boyaların biyosorpsiyonunda kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Konstantinou, I. K., Hela, D. G., Albanis, T. A., 2005, The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels , Environmental Pollution, Jul., Vol. XX, pp. 1–16.

Mameri, N., Boudries N., Addour, L., 1999, Batch zinc biosorption by a bacterial non-living *Streptomyces rimosus* biomass, Water Research, 33, pp. 1347-1354.

Mohan, D., Gupta, V.K., Srivastava, S. K. And Chander, S., 2001, Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. Col Surfa A., 177, 169-181.

Mudoga, H.L., Yucel, H., Kincal, N.S., 2008, Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. Bioresource Technology 99, 3528-3533.

Newcombe, G. ve Dixon, D., (2006), Interface Science in Drinking Water Treatment, Elsevier, Marrickville, NSW Australia.

Oğuz, M., 1986, Fizikokimyasal Arıtım ,TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayını,No 13, Ankara, 202 s.

Özcan, S., 2003, Konya atıksuyunda organoklorlu pestisitlerin (OCPs) araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

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

Öztürk, S., 1990, Tarım İlaçları, Hasad Yayıncılık ve Reklamcılık, İstanbul.

Pollard, S.T.J., Fowler, G.D., Sollars C.J., Perry, R., 1992, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review, The Science of Total Environment, 116, 31-52.

Ruiz, M., Sastre, A. M., Guibal, E., 2000, Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan, Reactive&Functional Polymers, 45, 155-173.

Singh, N., 2009, Adsorption of herbicide on coal fly ash from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 168, 233-237.

Singh, D. M., Rupainwar, D.C., Prasad. G., Jayaprakas, K. C., 1998, Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption, Journal of Hazardous Materials, 60, 29-40.

TÇSV, 1998, Türkiye'nin Çevre Sorunları , Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını, Ankara.

Tok, H. H., 1997, Çevre Kirliliği, Trakya Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, Tekirdağ.

Treybal, R.E., 1980, Mass Transfer Operation, McGraw Hill, Kogakusha Ltd., Tokyo.

Tseng, Ru-Ling, Wu, Feng-Chin, Juang, Ruey-Shin, 1999, Effect of complexing agents on liquid-phase adsorption and desorption of copper (II) using chitosan, J. Chem. Tech. Biotech., 74, 533-538.

Turabi, M.S., 2007, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı 25-26 Ekim 2007, s. 51-61, Ankara.

Uslu, O., Türkman A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi I, Ankara.

Ware, G. W., 1994, The pesticide book, 4 th edition. Thomsan Publication, Colifornia. 386 p.

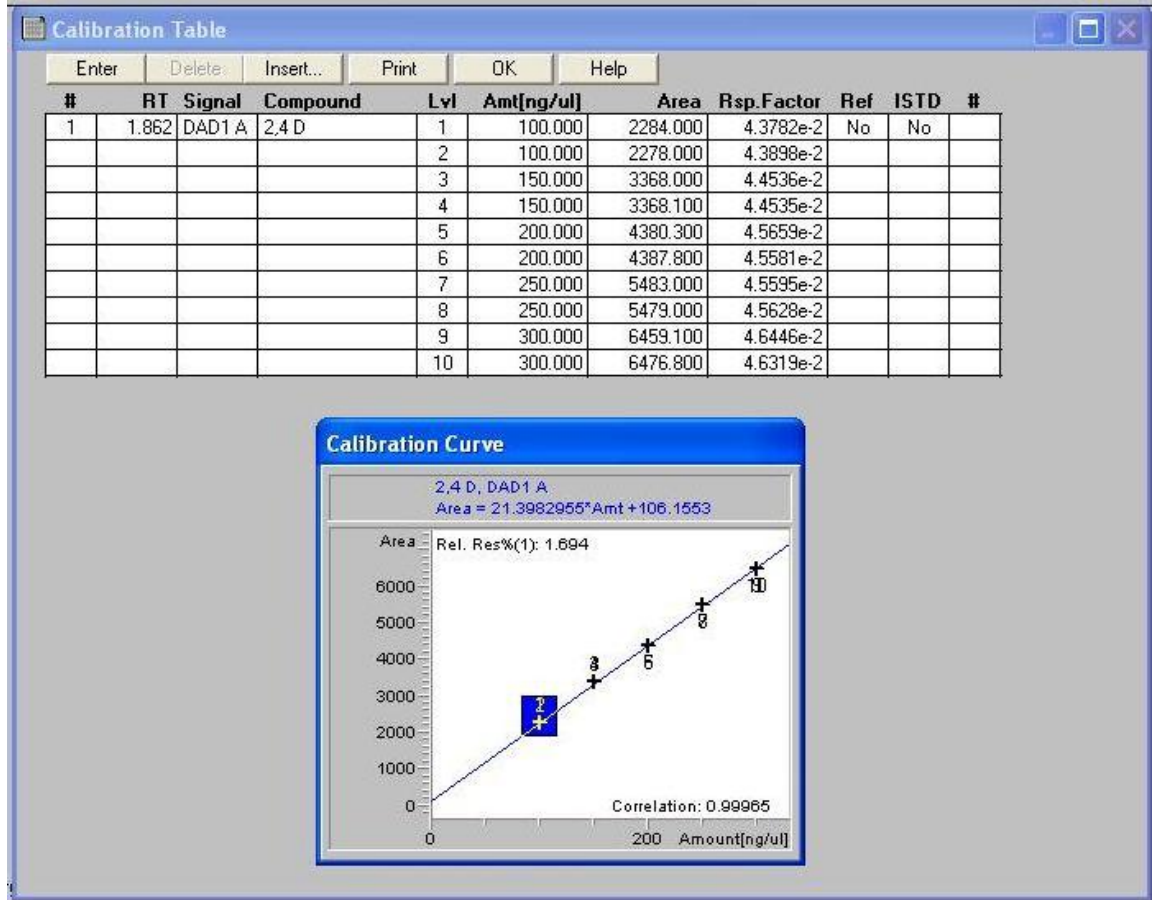
Weber, J.R., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, USA.

Worthing, C.R., 1987, The Pesticide Manual, A World Compendium Eight Edition Published by The British Crop Protection Council.

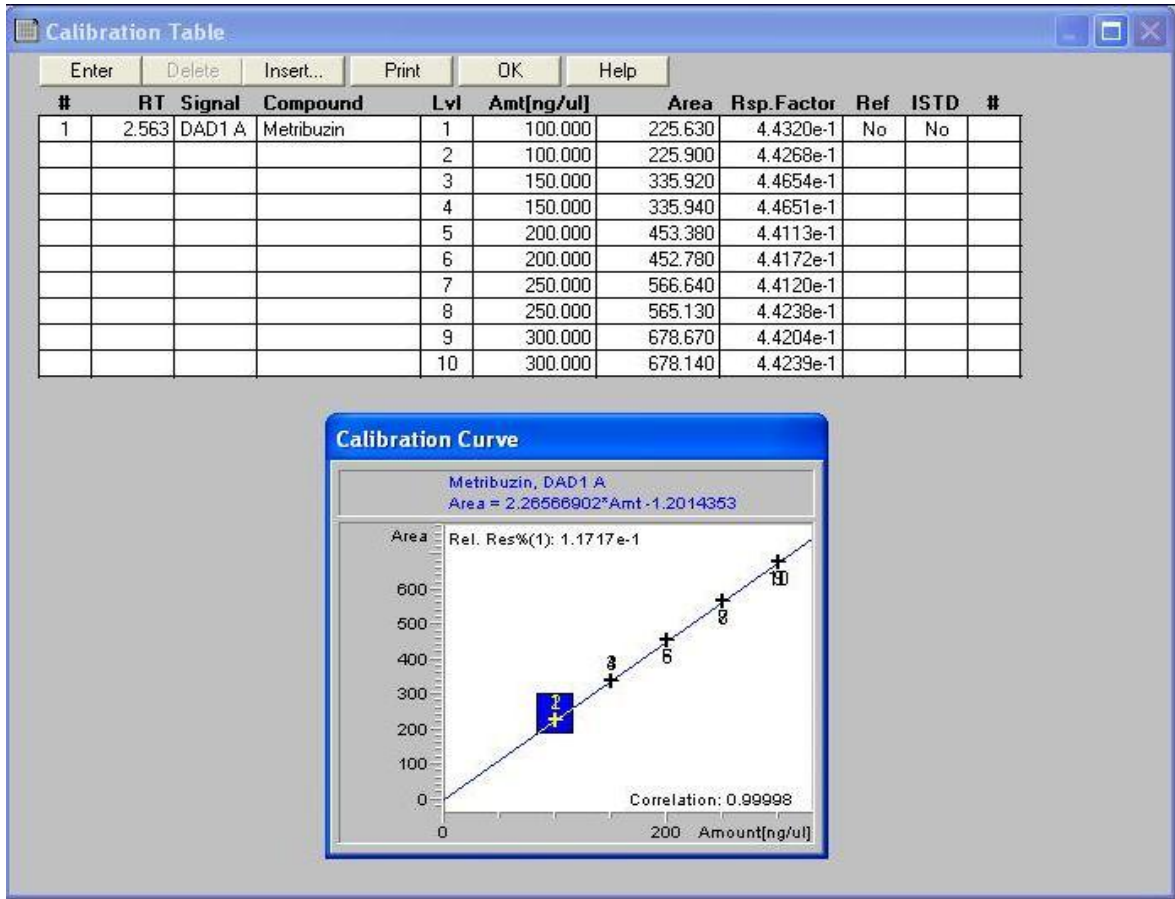
Yücel, Ü., 2009, Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri, Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Kimya Bölümü.

EK 1. 2,4-D ve METRİBUZİN ANALİZLERİ

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için, adsorpsiyon işleminin başlangıcında ve belirli zaman aralıklarında çözeltide adsorplanmadan kalan 2,4-D ve Metribuzin derişimleri Agilent 1100 marka HPLC cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 4.4). Deney ortamından alınan örnek 6000 (devir/dak)'da santrifüjlendikten sonra santrifüj tütünün üst kısmındaki sıvı faz ayrılmış ve bu kısım HPLC'de analiz edilmiştir. Rutin analizlere geçmeden Dr. Ehrenstorfer GmbH marka analitik standartlar kullanılarak 100-300 mg/L aralığında değişen derişimlerde pestisitlere ait standartlar hazırlanmış, bu standartlar HPLC cihazına okutulmuş, cihazda bulunan Chem Station programı yardımıyla da derişim-alan arasındaki kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil E.1.1 ve Şekil E.1.2). Bu grafikler yardımıyla deney ortamından alınan pestisit örneklerinin HPLC'de okumaları yapıldıktan sonra derişimleri tayin edilmiştir. Çalışılan pestisitlerin derişimlerinde meydana gelen azalmalar hesaplanarak, adsorpsiyon kapasite değerleri bulunmuştur. HPLC çalışma şartları EK 1.'de verilmiştir.



Şekil E.1.1. 2,4-D kalibrasyon grafiği (Agilent 1100 HPLC Chem Station)



Şekil E.1.2. Metribuzin kalibrasyon grafiği (Agilent 1100 HPLC Chem Station)

HPLC ile çalışma koşulları aşağıdaki çizelgede yer almaktadır:

Çizelge E.1. HPLC koşulları

Hareketli Faz (Metribuzin)	Asetonitril:Su
Hareketli Faz (2,4-D)	Asetonitril: % 0.5 Fosforik Asit
Akış Hızı	1 mL/dak
Enjeksiyon miktarı	5 µL
Pompa	Dereceli elüsyon pompası
Kolon	Eclipse XDB 5C 18
Kolon sıcaklığı	25°C
Dedektör	DAD (254 nm)

EK 2. ÖZGÜL YÜZEY ALANI A'NIN HESAPLANMASI

Eşitlik 3.10'un grafiksel değerlendirilmesinden k_1 'nin bulunabilmesi için özgül yüzey alanının hesaplanması gerekmektedir. Partiküllerin küresel olduğu kabulüyle, özgül yüzey alanı, her bir adsorbent için aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

a) Ticari aktif karbon:

$$d_p = 0,0135 \text{ cm}$$

$$\rho = 1695 \text{ g/L}$$

$$X_o = 1 \text{ g/L}$$

$$A = \frac{6X_o}{d_p \rho} = \frac{6 \times 1 (\text{g/L})}{0,0135 (\text{cm}) \times 1695 (\text{g/L})} = 0,262 \text{ cm}^{-1}$$

b) Şeker pancarı küspesi aktif karbonu:

$$d_p = 0,0135 \text{ cm}$$

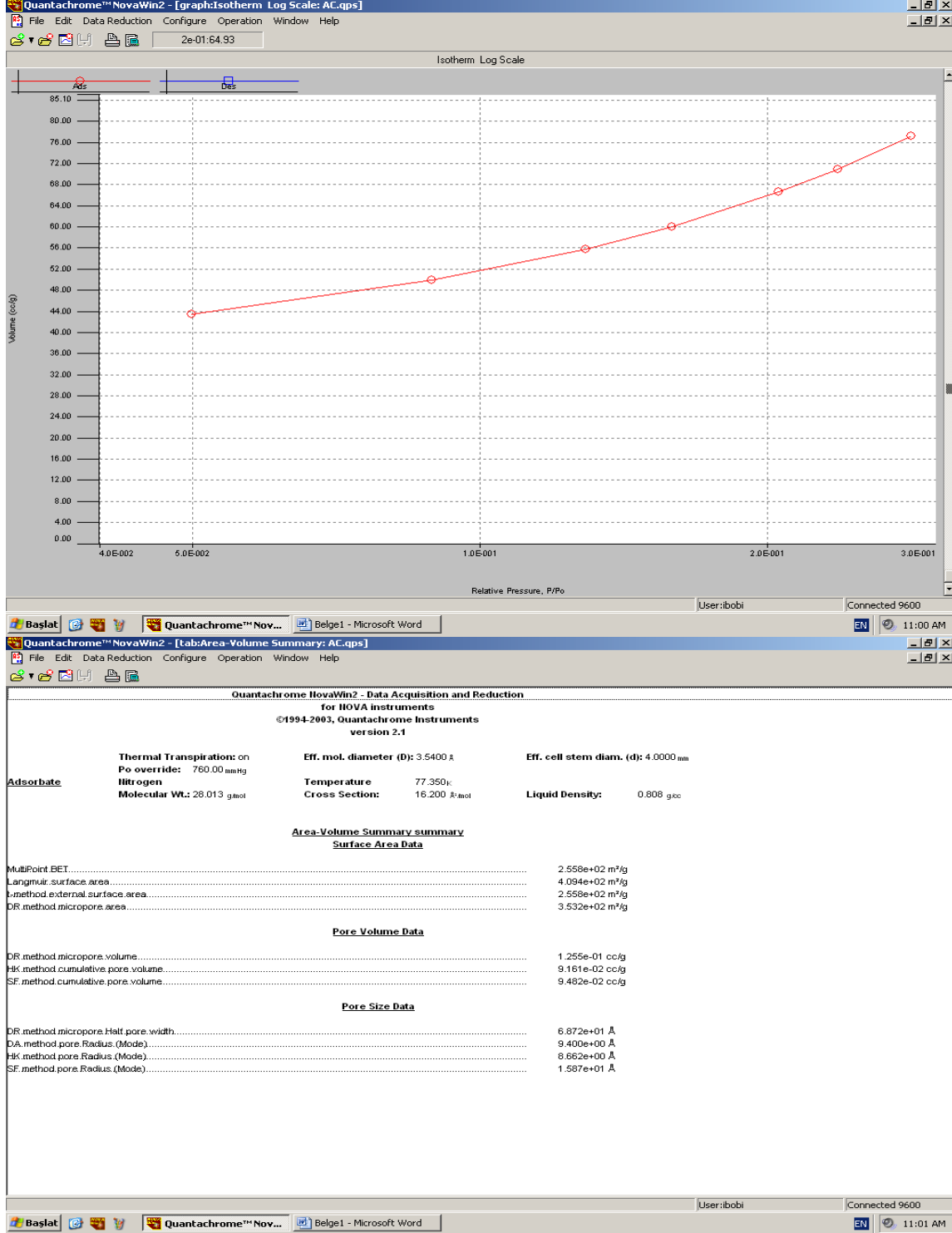
$$\rho = 1015 \text{ g/L}$$

$$X_o = 1 \text{ g/L}$$

$$A = \frac{6X_o}{d_p \rho} = \frac{6 \times 1 (\text{g/L})}{0,0135 (\text{cm}) \times 1015 (\text{g/L})} = 0,437 \text{ cm}^{-1}$$

EK 3. BET ANALİZİ

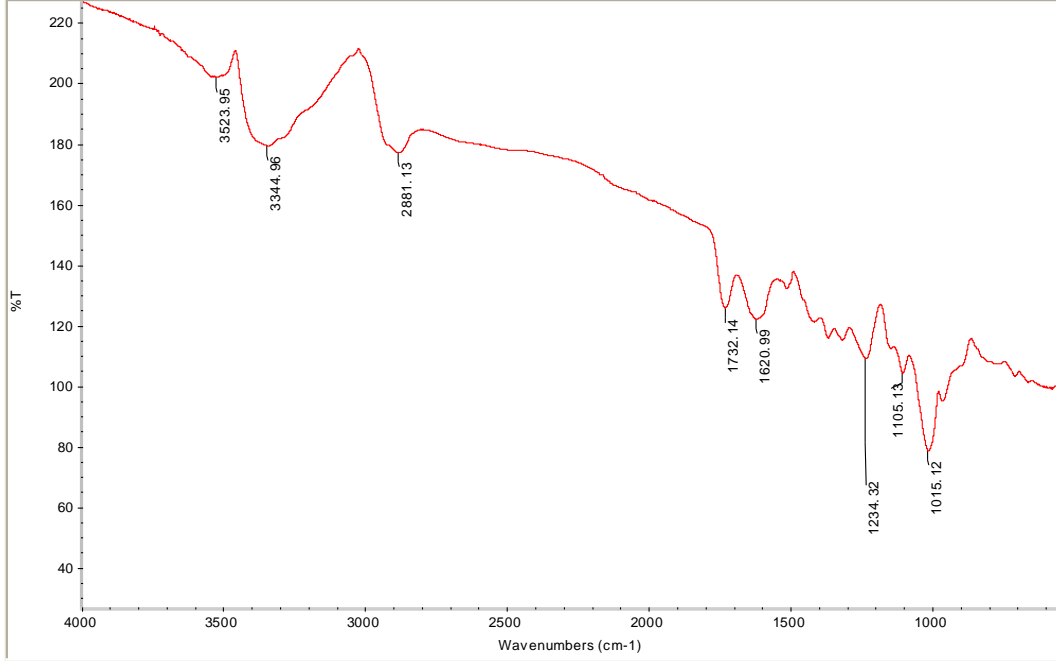
Çalışmalarda şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanı Nova 2200 E Surface Area Analyzer cihazı ile ölçülmüş ve BET analiz sonuçları Şekil E.3.1.'de sunulmuştur.



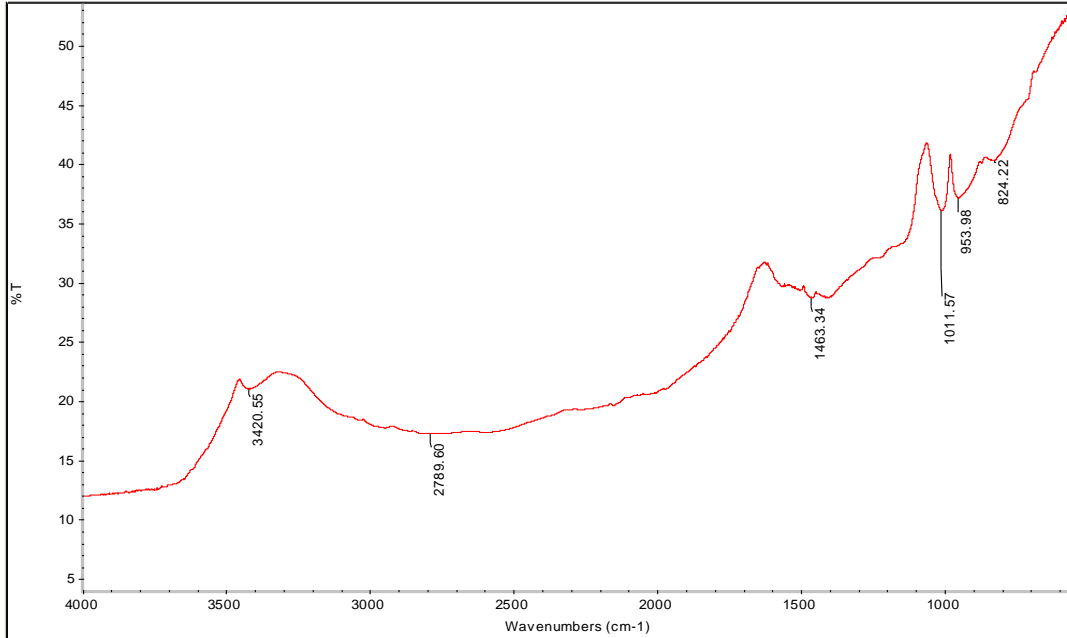
Şekil E.3.1. Kurutulmuş şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona ait BET analiz sonuçları

EK 4. FTIR ANALİZLERİ

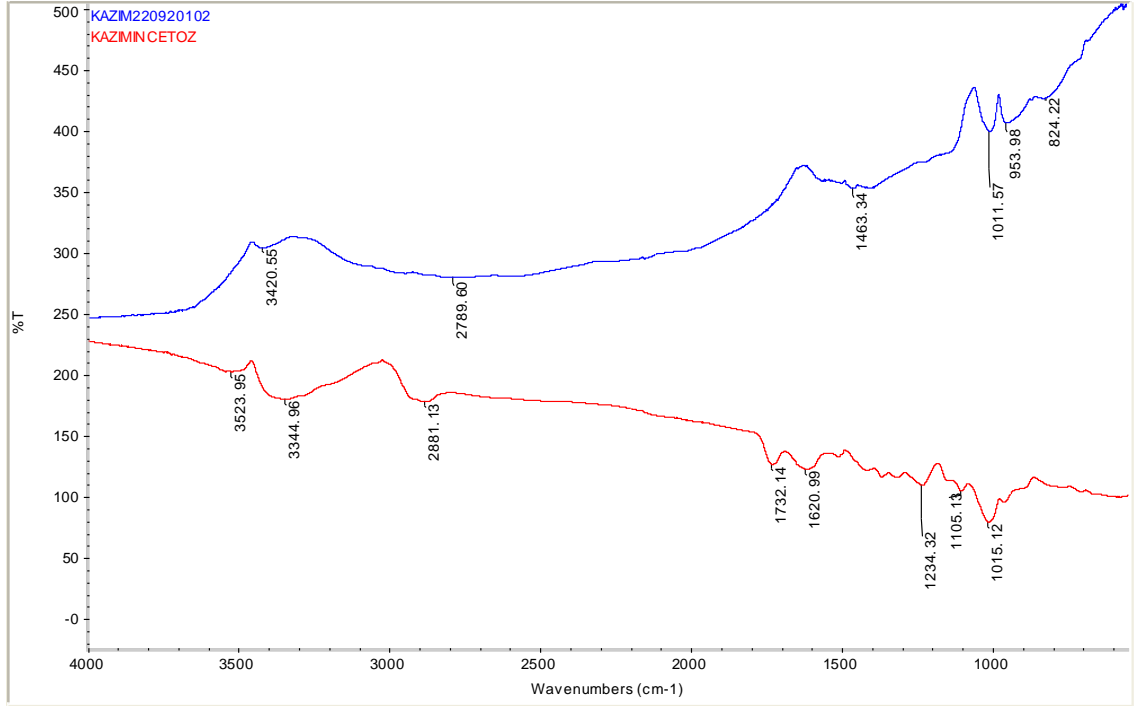
Kurutulmuş şeker pancarı küspesi ve bu küspeden elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumları THERMO NICOLET 6700 marka FTIR cihazında ATR ünitesi kullanılarak elde edilmiştir. Bulunan spektrumlar Şekil E.4.1., Şekil E.4.2., ve Şekil E.4.3.'de gösterilmiştir.



Şekil E.4.1. Kurutulmuş şeker pancarı küspesine ait FTIR spektrumu



Şekil E.4.2. Kurutulmuş şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu



Şekil E.4.3. Kurutulmuş şeker pancarı küspesi ve bu küspeden elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumlarının aynı grafik üzerinde karşılaştırılması

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Kazım SEZER
Doğum yeri : Beypazarı/ANKARA
Doğum Yılı : 27.10.1980
Medeni Hali : Evli

EĞİTİMİ

Lise : Beypazarı Lisesi,
Lisans : 1998-2002; Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : 2008-2010; Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü
Yabancı Dil : İngilizce

İŞ TECRÜBESİ

10.2007- Tarım ve Köyşleri Bakanlığı Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü/Ankara, Bitki Koruma Ürünleri (Pestisit) Kalite Kontrol ve Ruhsat Analizleri

06.2004-10.2007- Amasya Şeker Fabrikası/Amasya, Üretim Mühendisi

01.2004-06.2004- Öncü Plastik Ltd.Şti./Ankara, Üretim-Kalite Kontrol Mühendisi