

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN PESTİSİTLERİN ADSORPSİYONUNDA
ZEYTİNYAĞI FABRİKASI KATI ATIĞINDAN (PİRİNA) ELDE EDİLEN
AKTİF KARBONUN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşe İLÇİ**

**Enstitü Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Dilek ANGIN**

Haziran 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN PESTİSİTLERİN ADSORPSİYONUNDA ZEYTİNYAĞI
FABRİKASI KATI ATIĞINDAN (PİRİNA) ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

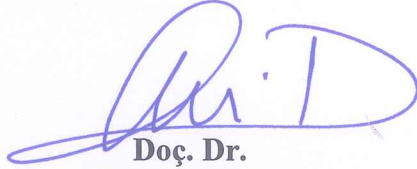
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe İLÇİ

Enstitü Anabilim Dalı

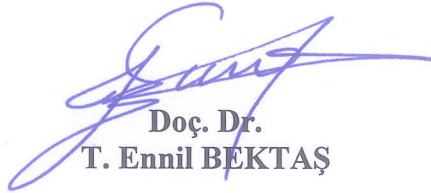
: GIDA MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 06/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



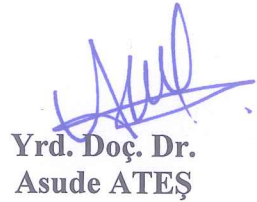
Doç. Dr.
Dilek ANGIN

Jüri Başkanı



Doç. Dr.
T. Ennil BEKTAŞ

Üye



Yrd. Doç. Dr.
Asude ATEŞ

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

İmza
Ayşe İLÇİ
16.06.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım esnasında, değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, çalışmamın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, danışmanım saygıdeğer Doç. Dr. Dilek ANGIN'a, teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Yüksek Lisans öğrencileri Sinem GÜNEŞ'e, Şefika SARIKÜLÇE'ye ve Araştırma Görevlisi F. Alev AKÇAY'a teşekkür ederim.

Ayrıca, aktif karbon numunelerimin yüzey karakterizasyonu analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN'e, Yrd. Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a ve Uzman Fuat KAYIŞ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli AİLEME teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No:2016-50-01-001) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
AKTİF KARBON.....	5
2.1. Aktif Karbonun Özellikleri	6
2.1.1. Molekül yapısı.....	6
2.1.2. Yüzey alanı.....	6
2.1.3. Gözeneklilik (porozite)	6
2.1.4. Yüzey fonksiyonel gruplar	7
2.2. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri	8
2.2.1. Fiziksel aktivasyon.....	9
2.2.2. Kimyasal aktivasyon	12
2.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu	14
2.3.1. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımları	14
2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	14
2.3.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi.....	15
2.3.4. Elementel analiz	15

2.3.5. Isıl analiz yöntemleri	16
2.3.6. Boehm titrasyonu	16
2.3.7. Metilen mavisi ve iyot sayısı.....	17
2.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	17

BÖLÜM 3.

ZEYTİNYAĞI FABRİKA ATIĞI.....	19
3.1. Zeytin	19
3.2. Dünyada Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi.....	20
3.3. Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi	22
3.4. Zeytinyağı Üretim Atık/Artıkları	23
3.5. Pirina	23
3.5.1. Pirinanın değerlendirilme yöntemleri.....	24
3.5.1.1. Pirina yağı ve yakıt elde edilmesi.....	24
3.5.1.2. Enerji elde edilmesi	25
3.5.1.3. Anaerobik yöntemlerle pirinadan enerji elde edilmesi.	26
3.5.1.4. Hayvan yemi maddesi olarak değerlendirilmesi	26
3.5.1.5. Kompost olarak değerlendirilmesi	26

BÖLÜM 4.

ADSORPSİYON.....	29
4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	28
4.1.1. pH.....	28
4.1.2. Sıcaklık.....	28
4.1.3. Temas süresi.....	29
4.1.4. Adsorban miktarı.....	29
4.1.5. Adsorbentın gözenek büyüklüğü.....	29
4.1.6. Adsorbentın tanecik boyutu	29
4.1.7. Çözeltinin başlangıç derişimi	30
4.1.8. Yabancı çözünenlerin etkisi	30
4.1.9. Karıştırma hızı.....	30
4.1.10. Yüzey alanı.....	30

4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri	31
4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	31
4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	31
4.2.3. İyonik adsorpsiyon	32
4.2.4. Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)	32
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	33
4.3.1. Langmuir izoterm modeli	33
4.3.2. Freundlich izoterm modeli	34
4.3.3. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli	35
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	36
4.4.1. Yalancı I. Mertebe kinetik modeli	37
4.4.2. Yalancı II. Mertebe kinetik modeli	37
4.4.3. Partikül İçi Difüzyon kinetik modeli	38
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	39

BÖLÜM 5.

PESTİSİTLER	43
5.1. Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi	43
5.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	44
5.3. Herbisitler	45
5.3. Dünyada ve Türkiye’de Pestisit Kullanımı	46
5.4. Pestisitlerin Yayılımı	49
5.5. Pestisitlerin Canlılar Üzerine Etkileri	50

BÖLÜM 6.

LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	51
-----------------------------	----

BÖLÜM 7.

MATERYAL VE YÖNTEM	62
7.1. Materyal	62
7.1.1. Pirinanın temini ve hazırlanması	62
7.1.2. Pestisitlerin temini ve özellikleri	62

7.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler.....	62
7.1.4. Kullanılan cihazlar	63
7.2. Pirinanın Kimyasal Aktivasyonu	63
7.2.1. Kimyasal emdirme	63
7.2.2. Karbonizasyon.....	63
7.3. Hammadde ve aktif karbonların karakterizasyonu.....	64
7.3.1. Nem tayini	64
7.3.2. Kül tayini.....	65
7.3.3. Uçucu madde tayini.....	65
7.3.4. Sabit karbon tayini	66
7.3.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi.....	66
7.3.6. FTIR analizi.....	66
7.3.7. Taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (SEM)	66
7.3.8. Elementel analiz	66
7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları	67
7.4.1. Pestisitlerin dalga boyunun tespiti.....	67
7.4.2. Pestisit çözeltilerinin hazırlanması.....	67
7.4.3. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması	67
7.4.4. Çözeltiden uzaklaştırılan pestisit miktarının hesaplanması	68
7.4.5. Aktif karbon miktarının pestisit giderimi üzerine etkisi	68
7.4.6. Başlangıç pH değerinin pestisit giderimi üzerine etkisi.....	68
7.4.7. Temas süresinin pestisit giderimi üzerine etkisi	69
7.4.8. Başlangıç derişiminin pestisit giderimi üzerine etkisi.....	70
7.5. Termodinamik Parametreler.....	72

BÖLÜM 8.

BULGULAR VE TARTIŞMA	73
8.2. Aktif Karbon Verimi	76
8.3. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu.....	77
8.4. 2,4-Diklorofenoksi Asetik Asit (2,4-D) Adsorpsiyon Çalışmaları	82
8.4.1. 2,4-Diklorofenoksi Asetik Asit (2,4-D) çözeltisi için kalibrasyon grafiği.....	82

8.4.2. Adsorbent miktarının 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi	82
8.4.3. Başlangıç pH değerinin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi	84
8.4.4. Sıcaklık ve temas süresinin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi	85
8.4.5. Başlangıç çözelti derişiminin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi	87
8.4.6. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonu için izoterm çalışmaları	88
8.4.7. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonu için kinetik çalışmaları	99
8.4.8. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonu için termodinamik hesaplamalar	110
8. 5. Metribuzin Adsorbsiyon Çalışmaları	111
8.5.1. Metribuzin çözeltisi için kalibrasyon grafiği	111
8.5.2. Adsorbent miktarının Metribuzin giderimi üzerine etkisi	112
8.5.3. Başlangıç pH değerinin Metribuzin giderimi üzerine etkisi	113
8.5.4. Sıcaklık ve temas süresinin Metribuzin giderimi üzerine etkisi	114
8.5.5. Başlangıç çözelti derişiminin Metribuzin giderimi üzerine etkisi	115
8.5.6. Metribuzinin adsorbsiyonu için izoterm çalışmaları	117
8.5.7. Metribuzin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaları	126
8.5.8. Metribuzin adsorpsiyonu için termodinamik hesaplamalar	137
BÖLÜM 9.	
SONUÇLAR	139
KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ	156

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans değeri
AB	: Avrupa Birliği
ASTM	: American Society for Testing and Materials
B	: Adsorpsiyon enerji sabiti (mol^2/j^2)
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
BOİ	:Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C	: Konsantrasyon (mg/L)
C	: Sınır tabaka kalınlığı
C ₀	: Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C _e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
cm ³	: Santimetreküp
DİE	:Devlet İstatistik Enstitüsü
dk	: Dakika
FAO	: Gıda ve Tarım örgütü
D-R	: Dubinin-Raduskevich
E	: Serbest Adsorpsiyon Enerjisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectra
g	: Gram
ha	: Hektar
ICI	: Imperial Chemical Industries
IOC	: International Olive Council
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
K	: Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti (q_e/C_e)
K	: Sıcaklık (Kelvin)

k_1	: Yalancı I. Mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
k_2	: Yalancı II. Mertebeden adsorpsiyon hız sabiti, ($g.mg/dk$)
K_F	: Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyonun kapasitesini gösteren sabit
K_L	: Langmuir sabiti (L/mol veya L/mg)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
k_p	: Molekül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.dk^{-1/2}$)
L	: Litre
m^2	: Metrekare
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MM	: Metilen mavisi
mm	: Milimetre
MMS	: Metilen mavisi sayısı
n	: Adsorpsiyonun şiddetini gösteren sabit (Freundlich izotermi sabiti)
nm	: Nanometre
Q_0	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_e	: Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	: Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: Herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan miktar (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti
R_L	: Boyutsuz Sabit Ayırma Faktörü
SEM	: Scanning Electron Microscopy
Std. S.	: Standart Sapma
T	: Sıcaklık (K)
$t^{1/2}$: Yarı zaman ($dk^{1/2}$)
ΔG°	: Gibbs serbest enerjisi
ΔH°	: Entalpi değişimi
ΔS°	: Entropi değişimi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Aktif karbonun gözenek yapısı	7
Şekil 2.2. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar.....	8
Şekil 2.3. Fiziksel aktivasyon akım şeması.....	10
Şekil 2.4. Kimyasal aktivasyon akım şeması.....	13
Şekil 3.1. Dünya zeytinyağı üretimi.....	21
Şekil 3.2. Türkiye zeytin üretimi	22
Şekil 3.3. Pirinadan enerji elde etmek için uygulanan işlemler	25
Şekil 5.1. Ülkelere göre pestisit kullanımı	47
Şekil 5.2. 2012 yılsonu itibarıyla Türkiye'de pestisitlerin kullanım oranları.....	48
Şekil 5.3. Bölgelere göre pestisit kullanım oranları.....	49
Şekil 8.1. Pirinada taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüsü.....	74
Şekil 8.2. Pirinada FTIR spektrumu	75
Şekil 8.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon verimleri	76
Şekil 8.4. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri	80
Şekil 8.5. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR analizleri	81
Şekil 8.6. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) pestisitinin kalibrasyonu grafiği .	82
Şekil 8.7. Farklı adsorbent miktarına karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği	83
Şekil 8.8. Çözelti pH değerine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği	84
Şekil 8.9. 25 °C'de temas süresine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği	85
Şekil 8.10. 35 °C'de temas süresine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği	86
Şekil 8.11. 45 °C'de temas süresine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği	86

Şekil 8.12. 25 °C'de çözelti başlangıç çözelti derişimine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği.....	87
Şekil 8.13. 35 °C'de çözelti başlangıç çözelti derişimine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi grafiği.....	88
Şekil 8.14. 45 °C 'de çözelti başlangıç çözelti derişimine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği.....	88
Şekil 8.15. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir izoterm grafiği.	90
Şekil 8.16. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir izoterm grafiği..	90
Şekil 8.17. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir izoterm grafiği..	91
Şekil 8.18. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Freundlich izoterm grafiği	92
Şekil 8.19. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Freundlich izoterm grafiği	92
Şekil 8.20. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Freundlich izoterm grafiği	93
Şekil 8.21. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için D-R izoterm grafiği.....	94
Şekil 8.22. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için D-R izoterm grafiği.....	94
Şekil 8.23. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için D-R izoterm grafiği.....	95
Şekil 8.24. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için farklı izotermelerin karşılaştırılması	98
Şekil 8.25. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için farklı izotermelerin karşılaştırılması	98
Şekil 8.26. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için farklı izotermelerin karşılaştırılması	99
Şekil 8.27. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı I. Mertebe grafiği	101
Şekil 8.28. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı I. Mertebe grafiği	101
Şekil 8.29. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı I. Mertebe grafiği	102
Şekil 8.30. 25 °C 'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı II. Mertebe grafiği.	104
Şekil 8.31. 35 °C 'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı II. Mertebe grafiği	104

Şekil 8.32. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı II. Mertebe grafiği	105
Şekil 8.34. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asiti için Partikül İçi Difüzyon grafiği	107
Şekil 8.33. 25 °C 'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asiti için Partikül İçi Difüzyon grafiği	107
Şekil 8.35. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asiti için Partikül İçi Difüzyon grafiği	108
Şekil 8.36. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için termodinamik grafiği.	110
Şekil 8.37. Metribuzin pestisitinin kalibrasyon grafiği	112
Şekil 8.38. Farklı adsorbent miktarına karşı Metribuzin giderim grafiği	112
Şekil 8.39. Çözelti pH değerine karşı Metribuzin giderim grafiği.....	113
Şekil 8.40. 25 °C'de temas süresine karşı Metribuzin giderim grafiği.....	114
Şekil 8.41. 35 °C'de temas süresine karşı Metribuzin giderim grafiği.....	115
Şekil 8.42. 45 °C'de temas süresine karşı Metribuzin giderim grafiği.....	115
Şekil 8.43. 25 °C başlangıç çözelti derişimine karşı Metribuzin giderimi grafiği.	116
Şekil 8.44. 35 °C'de başlangıç çözelti derişimine karşı Metribuzin giderimi grafiği	116
Şekil 8.45. 45 °C'de başlangıç çözelti derişimine karşı Metribuzin giderimi grafiği	117
Şekil 8.46. 25 °C'de Metribuzin için Langmuir izoterm grafiği	118
Şekil 8.47. 35 °C'de Metribuzin için Langmuir izoterm grafiği	118
Şekil 8.48. 45 °C'de Metribuzin için Langmuir izoterm grafiği	119
Şekil 8.49. 25 °C'de Metribuzin için Freundlich izoterm grafiği.....	120
Şekil 8.50. 35 °C'de Metribuzin için Freundlich izoterm grafiği.....	120
Şekil 8.51. 45 °C'de Metribuzin için Freundlich izoterm grafiği.....	121
Şekil 8.52. 25 °C'de Metribuzin için D-R izoterm grafiği	122
Şekil 8.53. 35 °C'de Metribuzin için D-R izoterm grafiği	122
Şekil 8.54. 45 °C'de Metribuzin için D-R izoterm grafiği	123
Şekil 8.55. 25 °C'de Metribuzin için farklı izotermelerin karşılaştırılması	125
Şekil 8.56. 35 °C'de Metribuzin için farklı izotermelerin karşılaştırılması	125
Şekil 8.57. 45 °C'de Metribuzin için farklı izotermelerin karşılaştırılması	126

Şekil 8.58. 25 °C'de Metribuzin için Yalancı I. Mertebe grafiği	128
Şekil 8.59. 35 °C'de Metribuzin için Yalancı I. Mertebe grafiği	128
Şekil 8.60. 45 °C'de Metribuzin için Yalancı I. Mertebe grafiği	129
Şekil 8.61. 25 °C'de Metribuzin için Yalancı II. Mertebe grafiği	131
Şekil 8.62. 35 °C' de Metribuzin için Yalancı II. Mertebe grafiği	131
Şekil 8.63. 45 °C'de Metribuzin için Yalancı II. Mertebe grafiği	132
Şekil 8.64. 25 °C'de Metribuzin için Partikül İçi Difüzyon grafiği	134
Şekil 8.65. 35 °C'de Metribuzin için Partikül İçi Difüzyon grafiği	134
Şekil 8.66. 45 °C'de Metribuzin için Partikül İçi Difüzyon grafiği	135
Şekil 8.67. Metribuzin için termodinamik grafiği.....	137

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Dünya zeytin üretim miktarı	21
Tablo 4.1. R_L değerine göre izoterm tipi	34
Tablo 8.1. Pirinanın karakterizasyon analiz sonuçları	73
Tablo 8.2. Pirinanın elementel analiz sonuçları	74
Tablo 8.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon verimleri	76
Tablo 8.4. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yakın analiz sonuçları	77
Tablo 8.5. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları	78
Tablo 8.6. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yüzey analizleri	79
Tablo 8.7. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir izoterm verileri	89
Tablo 8.8. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Freundlich izoterm verileri	91
Tablo 8.9. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için D-R izoterm verileri	93
Tablo 8.10. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için adsorpsiyon izoterm sabitleri	96
Tablo 8.11. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı I. Mertebeden kinetik veriler	100
Tablo 8.12. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı II. Mertebeden kinetik veriler	103
Tablo 8.13. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Partikül İçi Difüzyon verileri	106
Tablo 8.14. Farklı çözelti sıcaklıklarında 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için kinetik parametreler	109
Tablo 8.15. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için termodinamik parametreler.	111

Tablo 8.16. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Langmuir izoterm verileri	117
Tablo 8.17. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Freundlich izoterm verileri.....	119
Tablo 8.18. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için D-R izoterm verileri	121
Tablo 8.19. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için adsorpsiyon izoterm verileri.....	123
Tablo 8.20. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Yalancı I. Mertebeden kinetik verileri	127
Tablo 8.21. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Yalancı II. Mertebeden verileri.	130
Tablo 8.22. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Partikül İçi Difüzyon verileri	133
Tablo 8.23. Farklı sıcaklıklarında Metribuzin için kinetik parametreler	136
Tablo 8.24. Metribuzin için termodinamik parametreler	137

ÖZET

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, adsorpsiyon, pirina, pestisit

Ülkemiz zeytinyağı üretiminde diğer ülkelere kıyasla çok ciddi bir paya sahip olup, zeytinyağı fabrikaları katı atığı (pirina) önemli bir çevresel sorun oluşturmaktadır. Bu çalışmada, zeytinyağı fabrikaları katı atığının (pirina) aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılması ve böylece ekonomiye kazandırılarak bu atıkların çevreye olan zararlı etkilerinin azaltılması amaçlanmıştır.

Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir.

Bu çalışmada, zeytinyağı fabrikası katı atığı olan pirinadan kimyasal aktivasyon yöntemi ile farklı aktivasyon sıcaklıklarında aktif karbon üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca, en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun sulu çözeltilerden pestisit giderim kapasitesi araştırılmıştır. İlk olarak aktivasyon sıcaklığının aktif karbon özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 3/1 çinko klorür ($ZnCl_2$) kimyasal emdirme oranında farklı aktivasyon sıcaklıklarında (500, 600, 700, 800 ve 900 °C) aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu amacıyla nem, kül, uçucu madde, sabit karbon analizleri ve elementel analizleri yapılmış, yüzey alanı ve gözenek özellikleri tespit edilmiş, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemlerine göre en yüksek yüzey alanına 800 °C aktivasyon sıcaklığında 1418 m²/g değeri ile ulaşılmıştır. Bu koşullarda elde edilen aktif karbon, sulu çözeltilerden pestisit giderimi çalışmalarında adsorban olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın II. aşamasında, 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) ve Metribuzin pestisit türlerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban miktarı, çözelti pH'ı, çözelti sıcaklığı, başlangıç derişimi ve temas süresinin adsorpsiyon süreci üzerine etkileri incelenmiştir. Hem 2,4-D hem de Metribuzin pestisitlerinin denge verileri Langmuir İzoterm Modeline uygun bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri, 2,4-D için yaklaşık 124-128 mg/g ve Metribuzin için yaklaşık 118-145 mg/g olarak belirlenmiştir.

INVESTIGATION OF THE USABILITY OF ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM OLIVE OIL FACTORY SOLID WASTE (PIRINA) FOR THE ADSORPTION OF PESTICIDES IN AQUEOUS SOLUTION

SUMMARY

Keywords: Activated carbon, adsorption, pirina, pesticide

In our country, olive oil production has a very serious share in comparison with other countries, and solid waste (olive oil plants) is an important environmental problem. In this study, it was aimed to reduce the harmful effects of these wastes to the environment by using olive oil factories, raw materials used in the production of activated carbon and using unutilized economy.

Activated carbon; The activation process applied to the materials with high carbon content can be defined as the adsorbent material which has been improved to the inner surface area and pore volume.

In this study, activated carbon was produced and characterized at different activation temperatures by chemical activation method from pirina which is a solid waste of olive oil factory. In addition, the pesticide removal capacity from aqueous solutions of active carbon with the highest surface area was investigated. Activated carbon was first produced at different activation temperatures (500, 600, 700, 800 and 900 °C) at the rate of chemical impregnation of 3/1 zinc chloride ($ZnCl_2$) to investigate the effect of activation temperature on activated carbon properties. Moisture, ash, volatile matter, fixed carbon analyzes and elemental analyzes were performed to characterize the obtained activated carbons, surface area and pore properties were determined, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and electron microscope (SEM) images were taken. According to the characterization procedures, the highest surface area was reached at an activation temperature of 800 °C at 1418 m^2/g . The activated carbon obtained in these conditions was used as an adsorbent in pesticide removal studies from aqueous solutions.

In the second phase of the study, 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) and Metribuzin pesticide species were adsorbed from aqueous solutions. The effects of adsorbent amount, solution pH, solution temperature, initial concentration and contact time on adsorption process were investigated in adsorption experiments. The equilibrium data of both 2,4-D and Metribuzin pesticides were found to be in agreement with the Langmuir Isotherm Model. Adsorption capacities were determined as about 124-128 mg/g for 2,4-D and about 118-145 mg/g for Metribuzine.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, artan nüfus ve bunlara bağlı olarak üretim ve tüketiminin artmasıyla birlikte çevre kirliliğinin artması paralellik göstermektedir. Canlıların yaşamını tehdit eden ve doğanın dengesini bozan kirlilikler endüstriyel prosesler neticesinde, enerji santralleri, evsel atıklar, tarım-hayvancılık ve zirai uygulamalar sonucunda oluşabilmektedir. Çevre kirlenmesi toprak, hava ve su şekillerinde gerçekleşir. Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturur. Günümüzde su kirliliği insanların yaşadıkları çeşitli yerlerden gelen atıklar ve sanayi işlemleri sonucu oluşan atık sularından kaynaklanmaktadır. Canlı soyunun devamı için bütün kirliliklerle mücadele edilmelidir. Özellikle suyun hayati öneminden dolayı su kirliliği ile mücadele başta gelmektedir. Sularda oluşan kirliliğin giderilmesi için yeni kirlilik üretmeyen, daha verimli ve daha ekonomik sistemlerin oluşturulması ve yeni atık arıtım sistemlerinin kurulması gerekmektedir.

Hızlı nüfus artışı, çevre kirliliğinin yanı sıra gıda tüketiminde ve üretiminde artışa sebep olmaktadır. Gıda maddesi ihtiyacını karşılamak birim alandan daha fazla verim alınması ve ürünlerin korunması gerekmektedir. Tarım ürünlerinin istenilen miktar ve kalitede üretilebilmesi, bu ürünlerin hastalık ve zararlılardan korunmasıyla mümkündür. Çabuk ve kesin sonuç vermesi, kolay uygulanması nedeniyle pestisitler tarım uygulamalarında verim artışı için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Pestisitler, ürünlerde arzu edilmeyen organizmaları yok etmede kullanılan sentetik organik bileşiklerdir. Bitki koruma amacıyla kullanılan her türlü ilaç ile preparatlar ve bunların imalinde kullanılan maddeler bu gruba girmektedir (Altıkat ve ark., 2009).

Pestisitlerin toprak organik maddesi ve kil mineralleri tarafından tutulması ya da salınması, pestisitlerin çevredeki durumunu etkileyen önemli faktörlerdir (Yılmaz, 2008). Pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu zararlı organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri vardır. Pestisit kalıntıları yoluyla insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri olabilmektedir. Bunun için de gıda maddelerinde üzerinde pestisit kalıntısı bulunup bulunmadığının araştırılması gerekir. Kabul görülen kalıntı limitlerinin milyonda kısım (ppm), milyarda kısım (ppb) gibi oldukça düşük düzeylerde olması, kalıntı analizlerini zorlaştırmakta ve analiz giderlerini arttırmaktadır. Zararlı atıkların yönetimi konusunda birçok çalışma yapılmakta ve bunların çoğu bu atıkların kaynağında arıtılmalarıyla ilgili olmaktadır. Bir atığın zararlı atık olarak kabul edilebilmesi için dört adet kriterden birisini göstermesi gerekmektedir. Bu dört adet kriter; tutuşabilirlik, koroziflik, reaktiflik ve zehirliliktir (Çeşmeli, 2011).

Tarımsal üretimde sorun olan hastalık, zararlı ve yabancı otların olumsuz etkilerinden ekonomik olarak korunabilmek için kullanılan pestisit türü tarım ilaçları tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de halen vazgeçilmez unsurlardandır. Ancak gittikçe artan orandaki pestisit tüketimi pek çok sorunu da beraberinde getirmektedir. Bitki korunmasında pestisitler her ne kadar hızlı ve yüksek oranda etkili olmaları nedeniyle yaygın ve yoğun bir şekilde kullanılsa da, zararlı organizmalarda görülen dayanıklılık, insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı pestisit kalıntılarının arındırılmasında aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi sıklıkla tercih edilmektedir (Arslan, 2009). Aktif karbon gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı ile geçmişi çok eskiye dayanan, atık su arıtımı, havadaki zararlı gazların giderilmesi, çözücü geri kazanımı, endüstride renk giderme, yer altı suyu iyileştirmeleri, koruyucu filtre ve gaz maskeleri gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahip malzemelerdir (Arami-Niya, ve ark., 2010). Aktif karbon eldesi için fabrika atıkları ve tarımsal atıklar hammadde olarak kullanılması ile hem atıkların bertarafı, hem de bu atıklardan verimli bir şekilde enerji üretilmesi söz konusudur. Ayrıca kullanılan hammaddenin atık olması sebebiyle aktif karbon üretim maliyeti de düşmektedir (Şayan ve İngeç, 2015; Ekici ve Kurtbaş, 2016).

Türkiye’de zeytinyağı üretimi önemli bir yere sahip olduğu için üretim sonucu çok miktarda pirina oluşmaktadır. Zeytinyağı fabrikalarında zeytinlerin sıkılmasından sonra arta kalan çekirdek, kabuk ve posa pirinayı oluşturmaktadır. 100 kg zeytinin işlenmesinden ortalama olarak 35-45 kg kuru pirina elde edilmektedir (Kurtuluş, 2003; Dağdelen, 2012). Pirina bir fabrika atığı olduğundan çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Hem pirinanın çevreye olana zararlı etkilerini azaltmak hemde ekonomiye kazandırılmak için özellikle ekosistemde kirliliğe yol açan maddelerin gideriminde kullanılan aktif karbonun hammaddesi olarak değerlendirmek mümkündür.

Bu çalışmada, zeytinyağı fabrikası katı atığı olan pirinadan kimyasal aktivasyon yöntemi ile farklı aktivasyon sıcaklıklarında aktif karbon üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca, en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun sulu çözeltilerden pestisit giderim kapasitesi araştırılmıştır. Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon işlemi gözeneklilik gelişiminde ve karbon veriminin daha yüksek olmasında oldukça etkili olan ve çalışmalarda en yaygın kimyasal olarak kullanılan çinko klorür ($ZnCl_2$) tercih edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının aktif karbon özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 3/1 çinko klorür ($ZnCl_2$) kimyasal emdirme oranında farklı aktivasyon sıcaklıklarında (500, 600, 700, 800 ve 900 °C) aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu amacıyla nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri ve elementel analizleri yapılmış, yüzey alanı ve gözenek özellikleri tespit edilmiş, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemlerine göre en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon, sulu çözeltilerden pestisit giderimi çalışmalarında adsorban olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın II. aşamasında, 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) ve Metribuzin pestisit türlerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban miktarı, çözelti pH’ı, çözelti sıcaklığı, başlangıç derişimi ve temas süresinin adsorpsiyon süreci üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri

ile analiz edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modellerinin uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca, termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° , ΔG°) hesaplanmıştır.

BÖLÜM 2. AKTİF KARBON

Aktif karbon, kimyasal ya da fiziksel aktivasyon yöntemleri ile organik veya lignoselülozik hammaddelerden elde edilen geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip katı bir karbon kütesidir (Karacan ve Karacan, 2014). Bileşim olarak %87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Küçükgül, 2004).

Karbon içeren malzemelerden aktif karbon üretimi işlemi olarak tanımlanan aktifleştirme işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılır. Her iki yöntemde de başlangıç maddesinin bozunmasını içerir. Aktifleştirme sonucu, kullanılan malzeme, çok ince kristaller halinde ve çeşitli boyut ve şekildeki gözenekleri oluşmuş bir yapı haline gelir (Karacan ve Karacan, 2014).

İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909'da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Amerika'da ilk aktif karbon üretimi soda kağıt hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir (Arslan, 2007).

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonunu hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Uzun, 2008; Gündoğdu, 2010).

2.1. Aktif Karbonun Özellikleri

2.1.1. Molekül yapısı

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1,415 Å'dır. Karbonun 3 elektronu komşu atomlarla düzenli olarak kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, birçok aromatik çekirdek (grafittekine benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikro kristal yapısında olduğunu göstermektedir. Düzemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikro kristaller arasındaki uzaklık 20–50 Å'dır (Özdemir, 2013).

2.1.2. Yüzey alanı

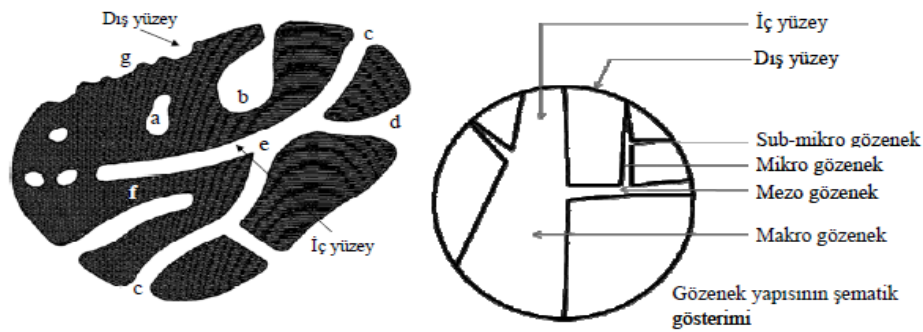
Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı, BET (Brunauer–Emet–Teller) yöntemiyle belirlenir. Bu yöntemde adsorplanan madde olarak genellikle azot gazı kullanılmaktadır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak soğurulmuş tek tabaka prensibini temel alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine soğurulan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir (Gündüzoğlu, 2008).

2.1.3. Gözeneklilik (porozite)

Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği olağanüstü yaygın gözenek yapısıdır. Aktif karbonun porozitesinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve cıvalı porozimetredir (Aygün, 2002).

Aktif karbondaki gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük taneciklerde mm boyutuna kadar değişebilmektedir. Mikro gözenekler (<2 nm) aktif karbonların daha

yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük molekülü gaz fraksiyonunu seçici olarak filtre etmek mümkündür. Mezo gözenekler (2-50 nm) renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makro gözeneklerin (>50 nm) adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makro gözeneklerin asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek yapısı, Şekil 2.1.'de şematik olarak görülmektedir (Güngör, 2013).



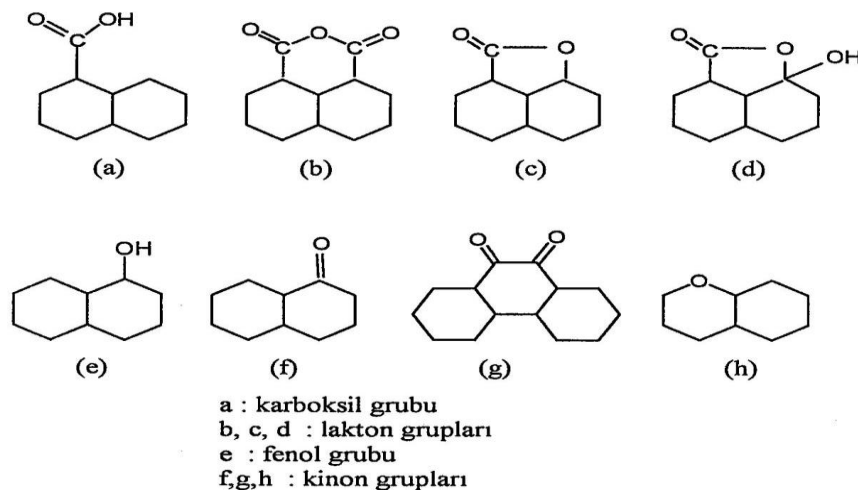
Şekil 2.1. Aktif karbonun gözenek yapısı (Gündoğdu, 2010; Güngör, 2013)

Şekil 2.1.'de (a) ile gösterilen katının iç yüzeyinde hapsolmuş olan ve kendisine yakın başka bir gözenekle bağlantısı olmayan pozisyonudur. Bu tip boşluklar kapalı gözenek olarak adlandırılır ve bunlar adsorpsiyon esnasında inaktiftirler. (b), (c), (d), (e), (f) gibi katının dış yüzeyine ile bağlantısı olanlar açık gözenek olarak adlandırılır (Gündoğdu, 2010; Güngör, 2013).

2.1.4. Yüzey fonksiyonel gruplar

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısında tek atomlar ve/veya fonksiyonel gruplar halinde pek çok heteroatom (oksijen, hidrojen, azot ve diğerleri) bulunur (El-Hendawy, 2005).

Aktif karbonun yapısındaki grafit kristallerinin kenar bölgelerine oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonun polaritesini artırmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en çok rastlananlar; karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritlerdir (Strelko ve ark, 2002).



Şekil 2.2. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar (Gündüzoğlu, 2008)

oksidasyonu, hidroksil, karbonil ve karboksilik gruplar aracılığıyla karbona amfoterik özellik sağlar ki bu da yüzeyi aside karşı bazik veya baza karşı asidik karakterli yapar (Uzun, 2008).

2.2. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Karbon içeren hammaddeden aktif karbon üretimi sırasında, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem esnasında karbon içeren malzemeden de bir kısım okside olarak uzaklaştırmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşur ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Günümüzdeki uygulamalarda yabancı maddelerin uzaklaştırılması ve bölgesel oksidasyonlar yeterli

kalmamakta, nihai ürün eldesi için aktivasyon işlemine gerek duyulmaktadır (Aygün, 2002).

Aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon ve aktivasyon aşamalarıdır. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. 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 (Sayın ve ark., 2016).

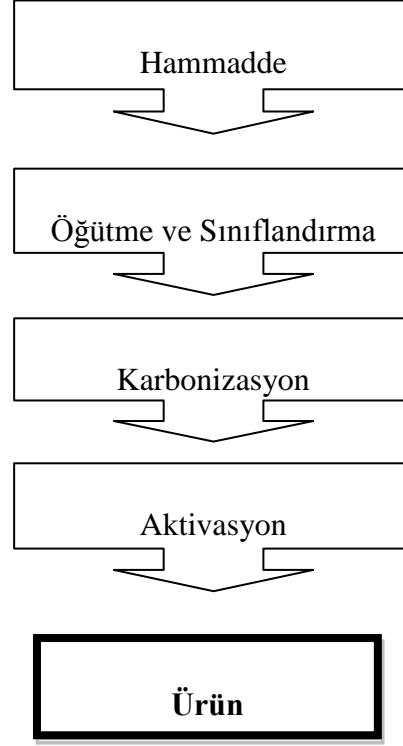
2.2.1. Fiziksel aktivasyon

Yapısında karbon içeren başlangıç maddeleri, ısı olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, ısı bozunma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılırlar. Piroliz, yaygın olarak bu işlemi tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Ekzotermik olan yanma işlemine karşılık piroliz, endotermik bir süreçtir. Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısı bozunması (pirolizi) ya da karbonizasyonu ile kömürleşmiş yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur (Şekil 2.3.) (Gündüzoğlu, 2008).

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır (Güngör, 2013).

Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek katı ürün (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Charın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür. Temel mikro yapı 500 °C'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları

oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir (Uzun, 2008).



Şekil 2.3. Fiziksel aktivasyon akım şeması

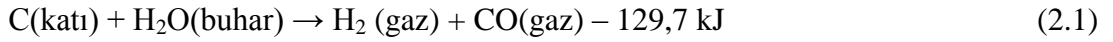
Karbonizasyon süreci şu özellikleriyle dikkate alınır (Girgis ve ark., 2002);

- Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonla zenginleşmesi,
- İç alanın genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile alan açılması,
- Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin sertlik ve dayanıklılığının gelişmesi,
- Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi

Aktivasyon prosesinin amacı karbonizasyon sırasında oluşan gözeneklerin çapını genişletmek, miktarını artırmak ve yeni gözenekler oluşturmaktır. Aktifleştirmede

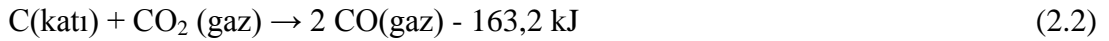
aktifleştirici olarak CO₂, su buharı ve hava kullanılmaktadır. Su buharı, CO₂ veya benzer gazlarla 800-1000 °C'de aktifleştirme yapılır. Bu aktifleştiricilerden en çok kullanılanı su buharıdır. Su buharı ile gerçekleştirilen aktifleştirme işlemlerinde karbon-buhar reaksiyonları meydana gelerek karbon oksitleri ve hidrojen gazı açığa çıkar. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu yöntemle karbonizasyona tabi tutulan üründe oluşan gözenekler sayesinde geniş yüzey alanı oluşur (Özdemir, 2013).

Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir. Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun su buharı ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiyometrik tepkime Denklem 2.1 görülmektedir.



Bu tepkime, sadece aktivasyon açısından değil, su gazı üretimini de kapsamaması nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak, mekanizma tam olarak aydınlatılmamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması, maddenin gözenekliliğinin farklı olması gibi sebeplerden ötürü, bu konu ile ilgili elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Karbon ile su buharı tepkimesi, H₂ gazının mevcudiyetinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir (Uzun, 2008).

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiyometrik tepkime denklemi (Denklem 2.2) şu şekilde yazılabilmektedir (Merameri ve ark., 2000):



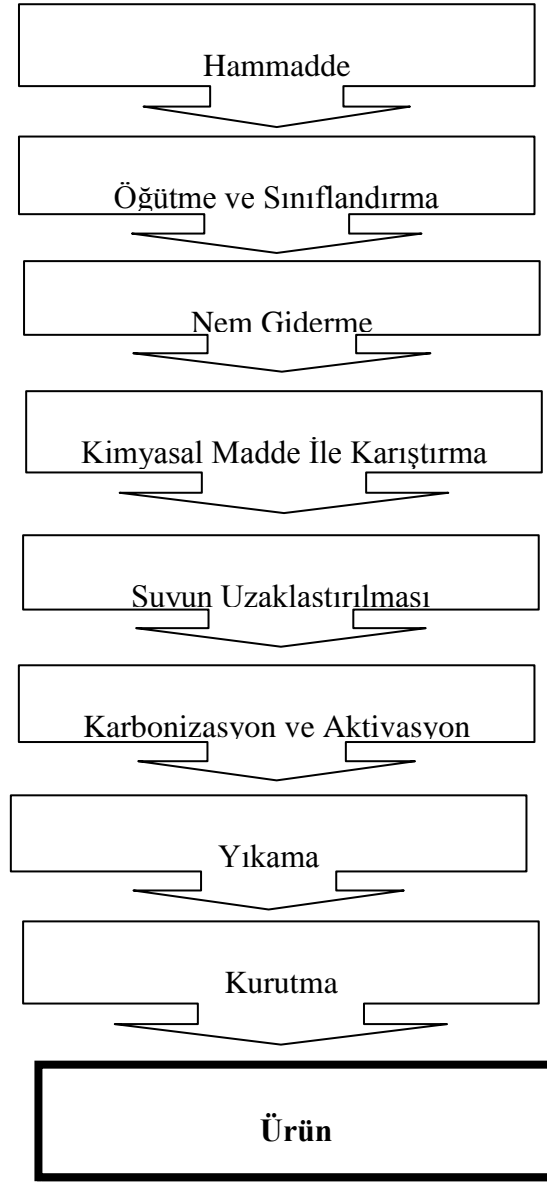
CO₂ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (850-110 °C). CO₂ ile tepkimesinde kullanılabilecek katalizörler alkali metal karbonatlardır. CO₂ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında,

aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır (Uzun, 2008).

2.2.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon sürecinde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak fonksiyon gösteren bir aktive edici madde ile karıştırılır. Karbonik maddelerin kimyasal aktivasyonu geçmişten beri çok ilgi çeken bir konulmuştur. Çünkü bu proses ile tek adımda iyi gelişmiş gözenekliliğe sahip aktifleştirilmiş karbon üretilebilir. Kimyasal aktivasyon sürecinde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi birçok madde aktivasyon maddesi olarak kullanılabilir, fakat bunlardan en sık kullanılanları çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir (Uzun, 2008).

Lignoselülozik yapıların karbonizasyonu sırasında yapıda büzülme meydana gelmektedir. Karbonizasyon sırasında meydana gelen bu boyut değişimi kimyasal aktivasyon sürecinde daha büyük önem kazanmaktadır. Çünkü aktivasyon maddesi yapıların içerisine nüfuz ederek artan sıcaklıkla birlikte beklenen büzüşmenin olmasını engeller. Yani aktivasyon maddesi mikro gözeneklilik oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranış gösterir. Bu yüzden kimyasal reaktiflerinin içerisinde özellikle $ZnCl_2$ aktif karbonun hazırlanması çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon işlemi gözeneklilik gelişiminde ve karbon veriminin daha yüksek olmasında oldukça etkilidir (Uzun, 2008; Angın, 2014a; Karacan ve Karacan, 2014). Kimyasal aktivasyon sürecinde oldukça düşük süreç sıcaklığının bir sonucu olarak grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her tanecik, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül ya da neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün olmayıp pürüzlü bir durum gösterir ve çok miktarda farklı cinsten atomlar içerir (Küçükgül, 2004). Şekil 2.4.'te kimyasal aktivasyon kısaca özetlenmiştir.



Şekil 2.4. Kimyasal aktivasyon akım şeması

Kimyasal aktivasyon yönteminin üstünlükleri (Uzun, 2008; Güneş, 2016):

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi,
- Daha büyük yüzey alanı oluşturabilmektedir.

2.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Aktif karbonların karakterizasyonunda birçok yöntem kullanılmaktadır. En çok kullanılan ve uygulanan yöntemler arasında BET yüzey alanı ve gözenek dağılımları, Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi, elementel analiz, ısıl analiz yöntemleri, metilen mavisi ve iyot sayısı, Boehm titrasyonu sayılır.

2.3.1. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımları

Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tek tip gözenek yapı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti gibi nedenlerle, gözenekli katı malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlere; t-plot yöntemi, Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemi, Dubinin-Astakhov (D-A) denklemi, Horvath-Kawazoe (H-K) denklemi, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi ve DFT (Density Functional Theory) yöntemi, örnek olarak gösterilebilir (Gündoğdu, 2010).

2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Bir aktif karbonun gaz ya da sıvı fazdan çeşitli molekül ya da iyonları adsorplama yeteneği, onun kendine has çok çeşitli şekillerde ve boyutlarda eşsiz gözenekliliğinden kaynaklanır. Başlangıç maddesi ve aktivasyon ajanının farklılığının yanında, üretim şartlarının değişmesi ile çok değişik gözenek yapılarında aktif karbonlar üretilebilir. Bu karbonların yüzey yapıları ve gözeneklilikleri, özellikle mikro gözeneklerin yapısı, şekli ve yüzeydeki dağılımlarının nasıl olduğu SEM ile resimleri çekilerek görüntülenebilir. Böylece bir adsorbanın yüzey yapısı hakkında bir ön fikir elde edilebilir. Ayrıca aktif karbon üretimi esnasında çeşitli aşamalarda alınan karbonların SEM fotoğrafları çekilirse, yüzey oluşumları ve gelişimleri takip edilebilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

2.3.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi

Fourier transform spektroskopisi, elektromanyetik radyasyon ya da diğ er tip radyasyonlar kullanılarak, radyoaktif kaynakların ısısal farklılıklarını temel alarak, ölçüm yapılan bir yöntemdir. Bu yöntemde örneğ e gönderilen ışık ile adsorbe edilen radyasyon, spektrumlar halinde ekrana yansımaktadır (Özdemir, 2013).

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözeltili halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Bileşimin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğ una dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğ er spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. Bu spektroskopik yöntemler; optik spektroskopi, infrared spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans ve elektron dönme rezonans spektroskopisi olarak sayılabilir. IR spektrumunda 3600-1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200-600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değ işiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır (Gündoğ du, 2010).

Aktif karbonun yüzey yapısının belirlenmesi ve fonksiyonel grupların incelenmesinde, FTIR tekniğ i oldukça fazla kullanılmaktadır. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinde önemli olan fonksiyonel gruplar karbonil, karboksil ve hidroksil gruplar olmaktadır. FTIR spektroskopisinde gözlenen pikler yardımı ile dalga boyu aralıkları dikkate alınarak hangi fonksiyonel grupların etkin olduğ u belirlenebilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

2.3.4. Elementel analiz

Elementel analiz, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan organik ve anorganik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S)'ün aynı anda tayinine yönelik bir analiz türüdür. Elementel analiz cihazında numunelerden 950–1000 $^{\circ}\text{C}$ 'de yüksek sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı veya sıvı organik bileşimi yakma yoluyla örnekteki element yüzdelerini tayin

etmektedir. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum gazı, yakıcı gaz olarak ise oksijen gazı kullanılmaktadır (Gündoğdu, 2010).

2.3.5. Isıl analiz yöntemleri

Isıl analiz, “kontrollü bir şekilde ısıtılan bir maddenin veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik” olarak tanımlanır (Wunderlich, 2008). İncelemek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin kontrollü bir ısıtma sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklara dayanan çok çeşitli enstrümantal analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan teknikler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren DTA (Differential Thermal Analysis), TG (Thermogravimetry) ve DTG (Derivative Thermogravimetry)’dir. Bu yöntemler günümüzde ayrı ayrı veya aynı numunenin her üç termal eğrisi ile fırın sıcaklığının değişimini aynı anda kaydedebilen karmaşık sistemler kullanılarak uygulanabilmektedir. Birçok durumda tek bir termal analiz tekniğinin uygulanması araştırma konusu olan madde ile ilgili yeterli bilgi vermez (Gündoğdu, 2010).

2.3.6. Boehm titrasyonu

Boehm titrasyonu ile yüzeydeki asidik ve bazik gruplar NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH çözeltileriyle yapılan titrasyon işlemleriyle belirlenebilmektedir. Bu amaçla; aktif karbon yaklaşık $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de inert gaz altında temizlenir, oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra hava veya sulu asite maruz bırakılır. Karboksil gruplar, laktonlar, laktoller ve fenolik hidroksil grupları asidik yüzey gruplarının varlığına neden olmaktadır. Bu grupları belirlemek için NaOH , NaHCO_3 ve Na_2CO_3 'ün her üçüyle titrasyon yapılır ve titrasyonlarda harcanan reaktiflerin aralarında fark bulunduğu durum fenolik grupların varlığını gösterir. Basit bir şekilde, aktif karbonlar bazların aşırısı ile karıştırılır, belirli bir temas süresi sonrasında nötralize olmayan baz geri titrasyon ile belirlenir (Özdemir, 2013).

2.3.7. Metilen mavisi ve iyot sayısı

Metilen mavisi sayısı, bir adsorbanın büyük molekülleri, iyot sayısı da küçük molekülleri adsorplayabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve aktif karbonları karakterize eden önemli testlerden iki tanesidir. Metilen mavisi ve iyot sayısı, 1 g adsorbanın mg cinsinden adsorpladığı maksimum Metilen mavisi ve iyot miktarı olarak tanımlanır. İyot sayısı, bir aktif karbonda aynı zamanda gözenekliliğin bağlı bir göstergesidir. Ayrıca bazı tip aktif karbonlar için yüzey alanı değerine yakın bir değere karşılık gelir. Dolayısıyla yüzey alanının büyüklüğü hakkında yaklaşık bir bilgi verebilir. Ancak yüzey alanı ile iyot sayısı arasında herhangi bir ilişki genelleştirilemez. İyot sayısı, başlangıç maddesinin, aktif karbon üretim şartlarının ve gözenek hacmi dağılımlarının değişmesiyle değişiklik gösterebilir. İyot sayısı, numunenin standart iyot çözeltisi ile muamelesinden sonra adsorplanmadan kalan iyotun ayarlı tiyosülfat ile titrasyonu neticesinde tayin edilir (Gündoğdu, 2010).

2.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon, karbon içeriğine sahip kömürden hindistan cevizi kabuğuna, meyve çekirdeğinden fındikkabuğuna kadar çeşitli malzemelerden üretilebilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir (Sayın ve ark., 2016).

Aktif karbon üretimi için uygun karbon içeriği %40–80 arasındadır. Teknik uygulamalarda odun talaşı, odun, odun kömürü, turba, linyit kullanılmaktadır. Meyve ve yemiş kabukları (hindistan cevizi, fındık, vs.), meyve çekirdekleri, kâğıt fabrikası atıkları ve bunların yanı sıra petrol rafinasyon atıkları da nadir olarak geniş yüzey alanına sahip aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır (Aygün, 2002). Kullanılan başlangıç maddesine göre, aktif karbonun fiziksel ve adsorpsiyon özellikleri değişkenlik göstermektedir. Başlangıç malzemesi seçimi, o malzemenin maliyeti, elde edilebilirliği, kalitesi, mineral madde ve kükürt içeriğine göre belirlenmektedir (Gündoğdu, 2010).

Kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen malzemelerde, aktivasyon işleminde kullanılan çözeltilerde içinde çözünebilen kül miktarlarının düşük olması istenmektedir. Bunun sebebi de; yıkama sonrası geri kazanıma tabi tutulan aktivatörün temizlenmesinin mümkün olmamasıdır. Kötü özellikte yıkanabilir kül içeren malzemelerde düşük kül miktarı istenmektedir. Mikro gözenekli aktif karbon üretiminde genellikle yüksek yoğunluğa sahip hammaddeler kullanılmakta ve uzun sürede yavaş bir şekilde aktivasyon işlemi uygulanmaktadır. Makro gözenekli aktif karbon ise hızlı aktivasyon işlemiyle elde edilmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde emdirilen malzemenin özelliklerine bağlı olarak nihai ürün olan aktif karbonun yapısı belirlenebilmektedir (Uzun, 2008).

Gaz maskelerinde veya sürekli adsorpsiyona tabi tutulan alanlarda, yüksek yoğunluk ve mukavemet ihtiyacı nedeniyle yüksek mekanik dayanıma sahip çekirdek kabuklarından elde edilen kömürler kullanılmaktadır. Bu tür işlemlerde Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen koklar veya yoğunluğu artırmak için basınç altında şekillendirilmiş, ince öğütülmüş hammaddeler kullanılmaktadır. Parça veya pres ürünü hammaddeler aktivasyon sonrası parçalanmak suretiyle kullanılmaktadır. Renk giderme işlemlerinde kullanılan aktif karbonlar genellikle düşük yoğunluklu malzemelerden (odun kömürü, turba, talaş vb.) üretilmektedir (Aygün, 2002).

Ticari aktif karbonların yüksek maliyetlerinden dolayı son yıllarda tarımsal atıklardan ucuz, etkili ve farklı karakterlerde aktif karbonlar üretilmektedir. Tarımsal atıklar hemiselüloz, selüloz ve lignin olarak üç temel yapısal bileşen içeren lignoselülozik maddelerdir. Bunların dışında ayrıca ekstraktif bazı bileşenler de içerirler. Genel olarak bu üç bileşen toplam kütleye çok büyük katkı yapan oldukça yüksek molekül kütlesine sahiptir. Ancak ekstraktifler düşük moleküller yapıya sahip olduklarından ana kütleye katkıları çok düşüktür. Bu amaçla kayısı, badem, kiraz ve zeytin çekirdekleri, fındık, fıstık, ceviz ve çeşitli ağaç kabukları gibi çok çeşitli tarımsal atık ürünlerden yüksek gözeneklilikte ve kapasitede aktif karbonlar üretilmektedir (Gündoğdu, 2010).

BÖLÜM 3. ZEYTİNYAĞI FABRİKA ATIĞI

3.1. Zeytin

“Oleaceae” familyasından olan zeytinin, adının kökeni Yunanca Elaia, Latince Olea’dan gelir. Boyu 2- 10 metre arasında değişen ancak 15-20 metreye kadar da çıkabilen bir bitkidir. Meyveleri önceleri yeşilken ekim-kasım aylarında morarır olgunlaşır. Genellikle 300-400 yıl gibi uzun ömürlü bir ağaç olan zeytinin 2000 yıl yaşayanları olması onun olasılıkla kuraklıktan etkilenmeyen bir bitki olmasındandır (Özata ve Cömert, 2016).

Zeytin, özellikle Akdeniz ülkelerinin tarım sektöründe önemli rol oynayan ve ekonomik değeri yüksek olan bir meyvedir. Sofralık olarak değerlendirilmesinin yanı sıra yağa işlenebilmesi, değerli bir besin maddesi olması ve insan sağlığı açısından öneminin özellikle son yıllarda ön plana çıkması, zeytini çok daha değerli kılmaktadır. Dünya genelinde üretilen zeytinin yaklaşık olarak %90’ı yağlık, %10’u sofralık olarak değerlendirilmektedir. Zeytin üretim ve dış ticaretinde önde gelen ülkeler, Avrupa Birliği ülkeleri olup, son dönemlerde Avustralya, İsrail ve Kuzey Afrika ülkelerinde sektörü geliştirme yönünde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (DOĞAKA, 2015).

Son yıllarda sağlıklı ve uzun yaşama bilinci, ülkelerin beslenme politikalarında belirleyici rol oynamaktadır. Akdeniz tarzı beslenmenin temel öğelerinden olan zeytin ve zeytinyağının benimsenmesi ile bu ürünlerin tüketimine olan ilginin artması, dünyada zeytin ve zeytinyağı üreten ülkelerde tüketim miktarının artmasına ya da yeni tüketici ülkelerin zeytin ve zeytinyağı pazarına katılmasına neden olmaktadır (Tunalıoğlu, 2009). Ekolojik olarak dünyanın belirli bölgelerinde ve az sayıda ülke tarafından yetiştirilebilen zeytin, üretildiği ülkelere önemli bir ekonomik

katkı sağlamaktadır. Zeytin ve zeytinyağı, nüfusun beslenmesi, tarıma dayalı sanayi sektörünün hammadde ihtiyacının karşılanması, potansiyel yapısı ile ihracata yaptığı katkı ve istihdam sağlaması vb. nedeniyle ülkemizin ekonomik ve sosyal gelişmesinde de önemli fonksiyonlar üstlenmektedir (Özışık ve Öztürk, 2011).

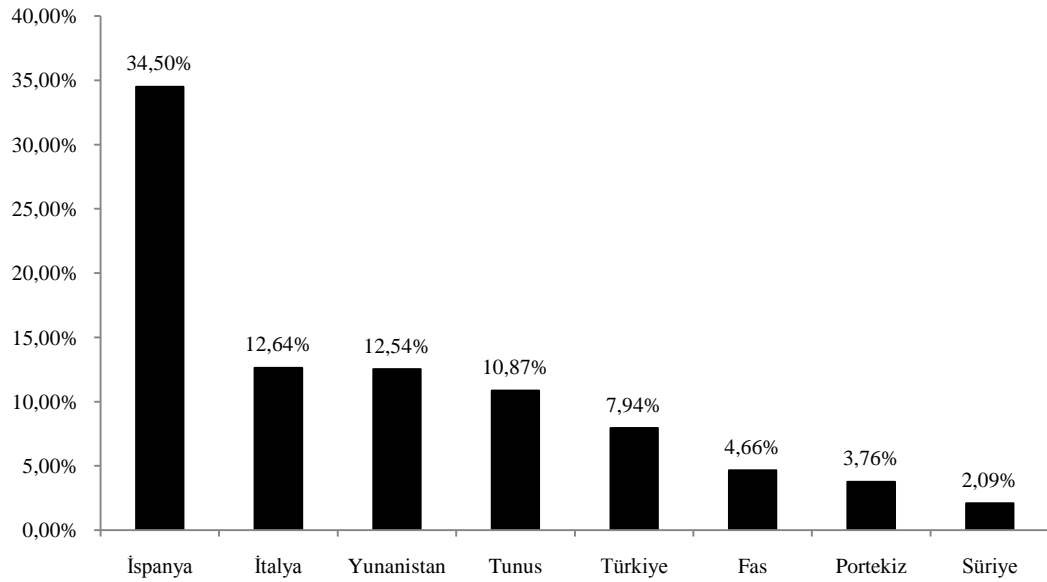
3.2. Dünyada Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi

Dünya genelinde 10 milyon hektarın üzerinde zeytinlik mevcuttur ve bu zeytinliklerin %95'inden fazlası Akdeniz ülkelerindedir. 7 kıtanın 6'sında ve yaklaşık 25 ülkede zeytin üretimi yapılmaktadır. Tablo 3.1.'de zeytin üretim alanı bakımından dünyanın önde gelen ilk 10 ülkesi yer almaktadır. İspanya, 2,5 milyon hektar ile dünya zeytin üretim alanının %24,3'ünü sınırları içerisinde bulundurmaktadır. İspanya'yı %17,7 ile Tunus, %11,1 ile İtalya ve %9,0 ile de Yunanistan izlemektedir. Türkiye, %8 ile dünya zeytin üretim alanı bakımından 6. sırada yer almaktadır (DOĞAKA, 2015).

Uluslararası Zeytin Konseyi (IOC) verilerine göre Dünya zeytinyağı üretimi yaklaşık 2,4 milyon tondur. Dünya genelinde toplam üretimin %64'ü AB ülkeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Dünya zeytinyağı üretiminde ilk sırada, zeytin üretiminde olduğu gibi İspanya bulunmaktadır. İspanya 2014/15 sezonunda 826 bin tona yakın zeytinyağı üreterek dünya zeytinyağı üretiminin %34,5'ini gerçekleştirmiştir. İspanya'yı 302 bin ton ile İtalya izlemektedir. İtalya bu miktar ile dünya zeytinyağı üretiminin yaklaşık %13'ünü gerçekleştirmiştir. Türkiye, zeytinyağı üretiminde 190 bin ton ile dünya zeytinyağı üretiminin %8'ini karşılayarak, İspanya, İtalya, Yunanistan ve Tunus'un ardından 5. sırada yer almıştır (Şekil 3.1.) (DOĞAKA, 2015).

Tablo 3.1. Dünya zeytin üretim miktarı (ton) (DOĞAKA, 2015)

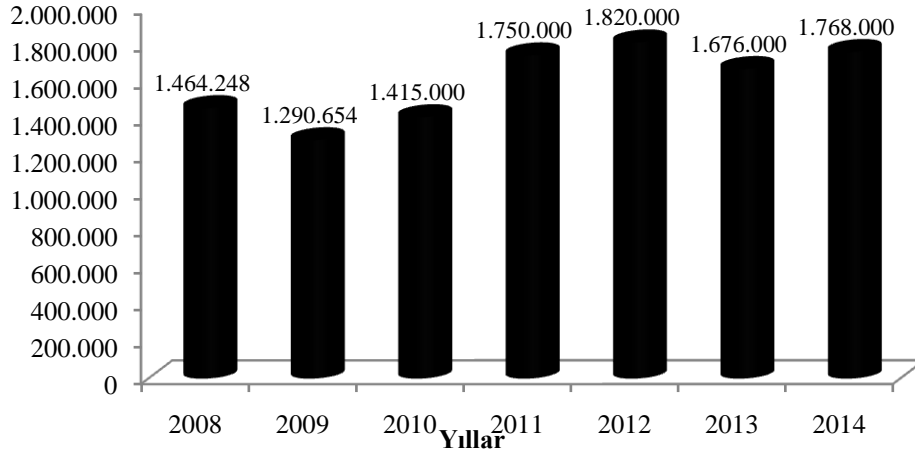
Ülkeler	2005	2007	2009	2011	2012	2013
İspanya	4.021.720	6.140.251	6.972.094	7.820.060	3.849.263	7.875.800
İtalya	3.774.812	3.249.800	3.286.600	3.132.204	3.017.537	2.940.545
Yunanistan	2.853.185	2.313.055	2.286.139	1.873.900	2.080.800	2.000.000
Türkiye	1.200.000	1.075.854	1.290.654	1.750.000	1.820.000	1.676.000
Fas	750.000	659.100	850.000	1.415.902	1.315.794	1.181.675
Suriye	612.223	495.310	885.942	1.095.043	1.049.761	842097
Tunus	1.050.000	998.000	800.000	562.000	963.000	1.100.000
Cezayir	316.489	208.952	475.182	610.776	393.840	578.740
Portekiz	211.873	211.230	422.978	443.800	389.900	350.900
Diğer	1.140.159	1.140.312	1.151.316	1.202.058	1.439.060	1.340.963



Şekil 3.1. Dünya zeytinyağı üretimi (ton) (DOĞAKA, 2015)

3.3. Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi

Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre Türkiye’de, 2014 yılı itibarıyla 8,3 milyon dekar zeytinlik mevcuttur. Bu alandan, 2014 yılında yaklaşık 1,8 milyon ton zeytin elde edilmiştir (Şekil 3.2.) (DOĞAKA, 2015). Ülkemizde zeytin fidanı dikimi 2000 yılından beri artma eğilimi göstermiş, 2005 yılında başlayan yurt içi sertifikalı standart fidan kullanımının desteklenmesi ile birlikte bu artış daha da hızlanmıştır (DOĞAKA, 2011; DOĞAKA, 2015).



Şekil 3.2. Türkiye zeytin üretimi (ton) (DOĞAKA, 2015)

Zeytin ve zeytinyağı üretimi daha çok Ege ve Marmara bölgesinde yapılmaktadır. Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Manisa ve Çanakkale üretimin gerçekleştiği başlıca illerimizdir. Türkiye’de yoğun olarak Akdeniz ikliminin hâkim olduğu Ege ve Akdeniz kıyılarında yaygın olan zeytin üretimi, bu bölgelerdeki tarım işletmelerinin ana üretim dallarından birini oluşturmaktadır. Türkiye İstatistik Kurumunun 2011 yılı istatistiklerine göre 798.493 hektar olan Türkiye zeytin üretim alanı, toplam tarım alanlarının %2,3’ini ve bağ-bahçe alanlarının ise %22’sini oluşturmaktadır. Türkiye’de zeytin ağacı varlığı ve zeytin üretimi bakımından sırasıyla Ege (%75), Akdeniz (% 14), Marmara (% 10) bölgeleri sıralanmaktadır (Özata ve Cömert, 2016).

3.4. Zeytinyağı Üretim Atık/Artıkları

Zeytinyağı üretimi sonucunda sıvı ve katı olmak üzere iki tip atık/artık oluşmaktadır. Bunlardan sıvı atıklar karasu ve yıkama suyu olarak ayrılmaktadır. Kara suyun içeriği, işlenen zeytinlerin olgunluk derecesine ve türüne göre değişmektedir. Ayrıca zeytin ağaçlarının yetiştirildiği toprağın cinsi, iklim şartları ve zeytinlerin depolanması, yağ elde etme yöntemleri ve bu sırada kullanılan su miktarları ile atık suyun biriktirildiği ortamın farklı olması da atık suyun içeriğinde belirgin farklılıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Üç fazlı sistemde yıkama suyu, dekantör suyu ve seperatör suyu oluşurken, iki fazlı proseste sadece yıkama ve seperatör suyu oluşmaktadır. İki fazlı proseste, dekantöre su verilmediği için, zeytinin özsuyu pirinanın içerisinde verilerek bertaraf edilmektedir. Zeytinyağı üretimi sırasında kullanılan yıkama suyu, karasuya göre daha az kirletici özellik göstermektedir (TÜBİTAK, 2015).

3.5. Pirina

Zeytinyağı fabrikalarında zeytinlerin sıkılmasından sonra arta kalan çekirdek, kabuk ve posa pirinayı oluşturmaktadır. 100 kg zeytinin işlenmesinden ortalama olarak 35-45 kg kuru pirina elde edilmektedir (Killi, 2008).

Pirina %10-35 nem, %6-15 yağ, %7-13 protein, %32-42 karbonhidrat, %27-42 selüloz ve %3-8 külden oluşmaktadır. Yüksek nem içeriğine sahip olan pirina, bir miktar da yağ içermektedir. Pirinadan çözücü ekstraksiyon ile yağ elde edilmeden önce içeriğindeki nemin uzaklaştırılması gerekmektedir. Kurutma işleminden sonra içermiş olduğu nem %5-8 değerindedir (Doymaz ve ark., 2004).

İşlemlerden geçirilen pirina farklı isimlendirilmektedir. Buna göre;

- Ham pirina: Zeytinlerin yağları alındıktan sonra oluşan ilk ürün,
- Çekirdek kısmı ayıklanmış pirina: Elekten geçirilerek ventilasyon işlemiyle posadan çekirdeklerin ayrılması sonucu oluşan pirinayı

- Yağı alınmış pirina: Ham pirinanın solvent ekstraksiyon sonucu yağı alınmasıyla elde edilen pirina, ifade etmektedir (Ballı, 2014; Avcı, 2016).

Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan pirina miktarı, pirinanın içerdiği su oranı ile doğrudan ilişkilidir. İki fazlı proseste, pirina zeytinin içeriğindeki suyu muhteva ederken, üç fazlı proseste zeytinin içindeki suyun bir kısmı kara suyun içinde kalmaktadır. Bu da pirinanın su oranının değişiklik göstermesine ve dolayısıyla toplam pirina miktarının farklı olmasına sebep olmaktadır (Çıtak, 2006).

3.5.1. Pirinanın değerlendirilme yöntemleri

Türkiye’de zeytinyağı üretimi önemli bir yere sahip olduğu için üretim sonucu çok miktarda pirina oluşmaktadır. Ekonomik değeri olan pirina, uygun şekilde değerlendirilmeli ve atık olarak görülmemelidir. Türkiye’de yağı alınmış pirinanın neredeyse tamamı yakıt olarak kullanılırken, zeytinyağı üretimi yapılan Akdeniz ülkelerinde ise birçok alanda kullanımı bulunmaktadır. Akdeniz ülkelerinde pirina, gübre, yakıt, büyükbaş hayvanlar için yem olarak, hatta bitümlle karıştırıldığında yol yapımında katkı malzemesi olarak kullanılabilir (Dağdelen, 2012).

3.5.1.1. Pirina yağı ve yakıt elde edilmesi

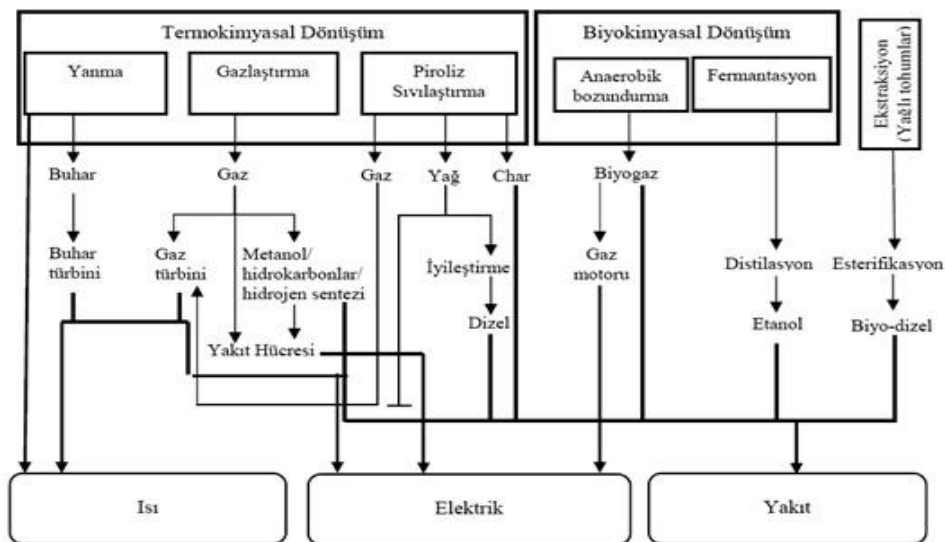
Zeytinyağı oluşum sırasında oluşan pirinadan, organik çözücülerle (hekzan) ekstraksiyon sonucu, pirina yağı elde edilir. Pirina, vakit kaybetmeden taze olarak işlenirse, elde edilen bu yağ, yemeklik olarak da kullanılabilir. Hemen işleme tabi tutulmayan pirinadan elde edilen yağlar, çoğunlukla endüstriyel tesislerde sabun, boya vb. amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Zeytinyağı tesislerinde oluşan pirina, üretim proseslerine göre yaklaşık %45-75 nem içeriğine sahiptir. Bu nem içeriğinin %10 civarına düşürülüp, solvent yardımıyla, sahip olduğu yağın maksimum miktarda alınması için kurutulması gerekmektedir. Pirina tesislerine gelen pirina, yüksek nem muhtevasını içerdiğinden ilk önce kurutulur, daha sonra yağ çözücü olan hekzan yardımıyla, bünyesindeki yağın büyük

bir bölümü alınır. İçerisindeki yağ miktarı, zeytinin cinsine, yetiştiği bölgeye, yetiştirme tekniğine ve zeytinyağı üretim prosesine göre değişkenlik göstermektedir (TÜBİTAK, 2015).

3.5.1.2. Enerji elde edilmesi

Pirinadan enerji elde etmek için uygulanan işlemler ve değerlendirme alternatifleri, Şekil 3.4.'te özetlenmiştir. Yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz gibi yöntemler ile pirinadan enerji elde etmek mümkündür. Yakma prosesi, biyokütlenin yakılarak enerji edildiği en eski yöntemlerden biridir. Yakma işleminde her türlü biyokütle kullanılarak enerji elde edilebilir. Gazlaştırma işlemi, karbon içerebilen biyokütlenin yüksek sıcaklıkta (800-900 °C) yakılarak hidrojen ve metan gibi gazların elde edilmesidir. Sıvılaştırma prosesi, biyokütleden kimyasal ve sıvı yakıt elde etmek için basınç altında katalizör yardımıyla hammaddenin ısıtılmasıdır. Sıvılaştırma işleminde son ürün olarak katı ve gaz ürün istenmediğinden yüksek basınçlarda sistemin çalıştırılması gerekmektedir. Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda yaklaşık 500-600 °C'e kadar ısıtılarak, sıvı, katı ve gaz ürünlerine dönüşüm prosesidir. Piroliz, biyokütlenin ısı dönüşüm süreçlerindeki en avantajlı yöntemlerden biridir ve bu yöntem çoğunlukla sıvı hidrokarbon üretiminde kullanılmaktadır (TÜBİTAK, 2015).



Şekil 3.3. Pirinadan enerji elde etmek için uygulanan işlemler (TÜBİTAK, 2015)

3.5.1.3. Anaerobik yöntemlerle pirinadan enerji elde edilmesi

Pirinadan anaerobik yollarla mikroorganizmalar yardımıyla organik maddelere ayrıştırılarak enerji elde etmek mümkündür. Bu sistemde hava kullanmaz ve yakıt olarak kullanabilen metan gazı oluşur. Ayrıca bozulma sonucunda elde edilen atıklar ise toprak şartlandırıcısı olarak kullanılması mümkündür (TÜBİTAK, 2015).

3.5.1.4. Hayvan yemi maddesi olarak değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalar sonucunda bu kaynakların yem girdi maliyetlerini düşürerek karlılığı arttırdığı yönündeki bildirişler çiftlik hayvanlarının beslenmesinde alternatif yem kaynaklarının önemini bir kez daha ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, zeytinyağı üretimi sonrasında elde edilen bir yan ürün olan zeytin posası, ruminant beslemede kullanılabilecek önemli bir alternatif yem kaynağıdır (Arslan-Duru, ve Kaya, 2015).

3.5.1.5. Kompost olarak değerlendirilmesi

Kompostlama, mikrobiyolojik faaliyetler ile organik maddelerin aerobik koşullarda biyolojik olarak ayrışması ve stabilizasyonunu sağlayan bir işlemdir. Kompostlaştırma temel olarak bir bertaraf yönteminden ziyade geri kazanım yöntemidir. Bu sebeple eğer atık kompozisyonu uygun ise atık yönetiminde yer alması gereken atıkların değerlendirilmesi, tekrar ekonomiye kazandırılması ve çevre açısından önem arz eden bir işlemdir (TÜBİTAK, 2015).

BÖLÜM 4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir iyon, atom veya moleküllerin birikmesinin ve derişiminin artması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi (Akdoğan, 2013). Başka bir tanıma göre ise adsorpsiyon, adhezyon kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır (Arslan, 2009). Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı ya da adsorban, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir (Akdoğan, 2013).

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir (Şen, 2009).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin derişim, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş molekülleri tarafından çözültide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözültide çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir (Akdoğan, 2013).

Çözülmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonunun dört aşamada gerçekleştiği belirtilmektedir. İlk aşamada gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan,

adsorplayıcıyı da içine alan bir film tabakası içine difüze olur. İkinci aşamada, adsorplayanın adsorplayıcı yüzeyinde ince film oluşturması söz konusudur. Üçüncü aşama adsorplananın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareketidir. Dördüncü aşamada ise adsorplanan gözenek yüzeyine bağlanarak tutunma meydana gelir (Akdoğan, 2013).

4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca parametreler; çözeltinin pH'ı, çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarı, çözeltinin başlangıç derişimi, temas süresi, karıştırma hızı ve sıcaklık olarak sıralanabilir. Bu parametreler, adsorpsiyon hız ve dengesi üzerinde önemli rol oynarlar.

4.1.1. pH

pH sulu bir çözeltide asitlik ($\text{pH} > 7$) ve bazlığın ($\text{pH} < 7$) bir ölçüsüdür. Çözelti pH'ı iyonizasyon derecesini ve iyon yüklerini etkilemekte böylece adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olmaktadır. pH ortamdaki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorplanmalarından dolayı çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonu engellenmektedir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı arttığı için adsorban yüzeyi negatif yüklü iyonlar için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenmektedir (Filiz, 2007).

4.1.2. Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması

adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır (Tekir, 2006).

4.1.3. Temas süresi

Adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden birisi de adsorban ile çözeltilinin temas süresidir. Adsorban etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar ve ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon hızında azalma görülür. Çünkü belirli bir süre sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ifade eder (Arslan, 2009).

4.1.4. Adsorban miktarı

Adsorpsiyon sürecine adsorban miktarının etkisi; denge zamanına kadar birlikte karıştırılan sabit başlangıç derişimine sahip çözeltilere farklı miktarlarda adsorbanların eklenmesiyle incelenmektedir. Çözeltilinin birim hacmindeki adsorban miktarının artmasıyla adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin sayısı da artacağından adsorplanan madde miktarı artmaktadır (Kılıçer, 2006).

4.1.5. Adsorbentın gözenek büyüklüğü

Adsorbent, mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir. Mikro porların adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması ise, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur (Koçer, 2013).

4.1.6. Adsorbentın tanecik boyutu

Adsorbentın tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorbentın adsorplama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Adsorpsiyon işleminde

kullanılan adsorbentin boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar da artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentin adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentin adsorplama hızından daha büyüktür (Güneş, 2016).

4.1.7. Çözeltinin başlangıç derişimi

Çözeltinin başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorban yüzeyinin adsorplanan moleküllerle doymasından sonra çözelti derişiminin artması adsorpsiyonu yavaşlatır (Aksu ve ark., 2008).

4.1.8. Yabancı çözünenlerin etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlarda gözlenmiştir (Gündüzoğlu, 2008).

4.1.9. Karıştırma hızı

Karıştırma adsorban ile adsorplanan moleküllerin çarpışma olasılığını arttırarak adsorpsiyon işlemini etkileyen diğer bir faktördür. Karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon hızı da artar. Belli bir karıştırma hızı sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırma hızının çok fazla olması durumunda adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ bozulacağından dengeye ulaşılan karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorplanan ile adsorbanın türüne bağlı olarak değişir (Güneş, 2016).

4.1.10. Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır ve spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alan, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır (Güneş, 2016).

4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan moleküller arasındaki uzun mesafeli fakat moleküller arası çekim gücü düşük van der Waals çekim kuvvetleri ve polarizasyon, dipol ve quadrupol (dört uçlu) etkileşimlerini içeren elektrostatik kuvvetlerden meydana gelmektedir. Elektrostatik kuvvetler yalnızca zeolitler gibi iyonik yapılu adsorbanlarda etkili iken van der Waals çekim kuvvetleri daima etkilidir. Fiziksel adsorpsiyonda absorbe olan molekül yüzey üzerinde hareketli bir konumda olup katı yüzey üzerinde herhangi bir yere bağlanmamıştır. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi 20 kJ/mol civarında olup genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenir, buna bağlı olarak düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve denge kolay kurulur. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olup fiziksel aktivasyon karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında, katı yüzeylerin yüzey alanını, gözenek çapını ve dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli tepkimelerde etkili olmaktadır (Erkayacan, 2007). Fiziksel adsorpsiyonun bulunduğu sistemlerdeki moleküller arası bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını veya çözünen maddenin derişimini düşürmekle süreç kolaylıkla tersine çevrilebilir (Akdoğan, 2013).

4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorban yüzeyine daha etkili kuvvetler olan iyonik ya da kovalent bağların etkisiyle bağlanırlar. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve bu adsorpsiyonda adsorbatın elektronik yapısı önemli ölçüde değişerek adsorbat yüzey üzerinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi tamamlanır. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bir tepkime ile

gerçekleşen kuvvetli bir bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması ya da asidik-bazik ortama maruz bırakmak gibi işlemler uygulanır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edildiğinden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerinde tepkime hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal tepkime ısı seviyesindedir ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyon olayına dönüşebilir (Mustafaoğlu, 2011).

4.2.3. İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban üzerindeki yüklü bölgelere tutunması işlemidir. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü iyon veya moleküller arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasındaki engelleri azaltarak adsorpsiyon verimliliği artmış olmaktadır. Burada adsorban ile adsorplanan iyon veya moleküllerin iyonik güçleri ile moleküler büyüklükleri önemli olmaktadır. Bu nedenle, küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Aytan, 2010).

4.2.4. Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)

Biyosorpsiyon, organik ve inorganik metaller, boyalar ve kokuya neden olan maddelerin canlı veya ölü biyokütle kullanılarak giderilmesidir. Biyokütle olarak bakteri, mantar, alg, biyolojik atık su arıtma tesislerinin çamurları ve fermantasyon endüstrisi yan ürünleri kullanılabilir (Arslanoğlu, 2012). Biyosorpsiyon fizikokimyasal ve metabolik olarak bağımsız bir süreçtir. Biosorpsiyon işleminde katı faz ve sıvı faz bulunur. Katı faza biosorbent, su içerisinde çözülmüş ya da süspansiyon halinde madde içeren sıvı faza sorbat denir (Fomina ve ark., 2014).

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulmuş matematiksel ifadelerdir. Adsorpsiyon izotermi denge koşulları altında belirli bir sıcaklıkta adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe olan madde miktarıyla dengedeki çözelti derişimi arasındaki ilişkiyi ifade eden eşitliklerdir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı ve analizinde işlevsel bir rol oynadığı gibi genel olarak adsorbanın adsorplanan madde ile nasıl etkileştiğini tanımlamaktadır. Adsorpsiyon bir denge olayı olup adsorplananın çözeltide kalan derişimi ile adsorban yüzeyine tutunan derişimi arasında dinamik bir denge kurulana kadar devam eder. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için deneysel verilerin farklı izoterm modelleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Çünkü belli bir koşullar altındaki veriler bir modele uyarırken başka koşullarda bu modele uymamaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon denge mekanizmasını açıklamak için genel bir model bulunmamaktadır (Aytan, 2010; Akdoğan, 2013).

4.3.1. Langmuir izoterm modeli

Başlangıçta aktif karbon üzerinde gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için geliştirilen Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli günümüzde çeşitli adsorbanların adsorpsiyon performanslarını ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Langmuir izoterm modeli yüzey üzerinde gerçekleşen tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamaktadır. Langmuir izoterm modeli; tüm adsorpsiyon alanları adsorbe edilmek istenen moleküllere karşı eşit miktarda çekim kuvveti uygulandığını ve adsorplanan molekülün komşu başka bir molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmadığını ifade etmektedir (Akdoğan, 2013).

Eğrisel Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.1)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir.

$$C_e/q_e = C_e/Q_0 + 1/Q_0 * K_L \quad (4.2)$$

Burada;

C_e : Dengedeki çözelti derişimi (mg/L)

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

Q_0 :Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturmak için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)

K_L : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

R_L (boyutsuz sabit ayırma faktörü)ile Langmuir izoterminin önemli özellikleri açıklanabilir. Tablo 4.1.'de sunulan R_L değerleri yardımı ile izotermin tipi belirlenebilir (Genç, 2005; Angın, 2014a).

R_L ve K_L arasındaki ilişki şu şekildedir (Denklemler 4.3):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (4.3)$$

C_0 : Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

Tablo 4.1. R_L değerine göre izoterm tipi

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun Değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

4.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, monomoleküler tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tanımlayan bilinen ilk izoterm modelidir. Freundlich izoterm modeli deneysel olarak geliştirilmiştir. Bu izoterm

modeli adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğunu yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu ifade etmektedir. Yani adsorplanan madde miktarı arttıkça adsorplanan miktar artmaktadır. Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_F) adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen yüzey örtüsünün (q_e) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder (Akdoğan, 2013).

Eğrisel Freundlich izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (4.4)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.5)$$

Burada;

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin derişimi (mg/l)

K_F : Deneysel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi

n : Freundlich adsorpsiyon sabitidir.

4.3.3. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, hacim dolma teorisi olarak da bilinmekte olup gaz moleküllerinin mikro gözeneklere dolma mekanizması gözeneklerden oluşan yüzeylere tabaka dolarak film oluşturmaktan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğunu belirten izoterm modelidir. Bu model genellikle heterojen bir yüzeyde Gauss enerji dağılımına sahip adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılır. Kısaca Dubinin-Radushkevich izotermi, 1 mol iyonun, çözeltiliden adsorban tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır (Akdoğan, 2013).

Eğrisel Dubinin-Radushkevich izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = q_m \times e^{B \cdot \varepsilon^2} \quad (4.6)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir.

$$\ln q_e = \ln q_m - B \cdot \varepsilon^2 \quad (4.7)$$

Burada;

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mol/g)

q_m : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g)

B: Adsorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit (mol^2/kJ^2)

ε : Polanyi potansiyeli ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$)

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 j/molK)

T: Sıcaklık (K)

ε^2 'ye karşılık $\ln q_e$ grafiği çizilerek B ve q_m değerleri hesaplanabilir. Elde edilen B sabiti kullanılarak serbest adsorplama enerjisi bulunabilir (Denklemler 4.6-4.7) (Dabrowski, 2001).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (4.8)$$

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte kütle taşınım ilkelerine de bağlıdır. Kinetik modeller kimyasal tepkimelerin ne kadar hızlı gerçekleştiğini ve tepkime hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklayan eşitliklerdir. Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan kinetik modeller; Yalancı I. ve Yalancı II. Mertebe kinetik modelleri ile Partikül İçi Difüzyon modelidir.

4.4.1. Yalancı I. Mertebe kinetik modeli

Yalancı I. Mertebe kinetik modele göre katı-sıvı sistemleri için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi Denklem 4.9'da ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.9)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (4.10)$$

Burada;

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t zamanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: Süre (dk)

k_1 : Yalancı I. Mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti (dk^{-1})

Eşitlikten yararlanarak t'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla k_1 ve q_e sabitlerini verir (Akdoğan, 2013; Güneş, 2016).

4.4.2. Yalancı II. Mertebe kinetik modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik model olan Yalancı II. Mertebe kinetik modeline göre adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi Denklem 4.11'de verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.11)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (4.12)$$

Burada;

k_2 : Yalancı II. Mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti ($\text{mol}^{-1}\text{dk}^{-1}$)

t/q_t 'e karşı t değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasından sırasıyla q_e ve k_2 sabitleri elde edilir (Güneş, 2016).

4.4.3. Partikül İçi Difüzyon kinetik modeli

Yalancı I. ve Yalancı II. Mertebe kinetik modelleri difüzyon mekanizmasını açıklayamadığından difüzyon mekanizmasını açıklamak ve Partikül İçi Difüzyon hızını belirlemek Partikül İçi Difüzyon kinetik modeli kullanılmaktadır ve Denklem 4.13'te gösterilmektedir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.13)$$

Burada;

k_p : Partikül İçi Difüzyon sabiti

C : Sınır tabaka kalınlığı

Denklem 4.13'e göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilirse eğimden k_p ve kesim noktasından C değerleri belirlenebilir (Gündoğdu ve ark., 2012).

Bu eşitliğe göre, q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu korelasyon gözlenebilir. İlk keskin bölüm, film difüzyonunu veya anlık adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür. Bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde derişiminden dolayı yavaşlamaya başlamaktadır. C değeri arttıkça kütle transferine karşı direnç de artmaktadır (El Nemr ve ark., 2009).

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°), serbest entalpi değişimi (ΔG°) ve termodinamik denge sabiti denge sabiti (K) belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Serbest enerjinin entalpi ve entropi cinsinden ifadesi Denklem 4.14'te verilmiştir (Bhatnagar ve ark., 2008).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.14)$$

Gibbs serbest enerjisi termodinamik denge sabiti K ile bağlantılıdır. Denklem 4.15 kullanılarak denge sabiti K hesaplanır.

$$K = q_e/C_e \quad (4.15)$$

K: Adsorpsiyon denge sabiti

q_e : Adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K aşağıdaki Denklem 4.16'ya yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K \quad (4.16)$$

K: Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti

ΔG° : Serbest enerji değişimi

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Van't Hoff eşitliğine göre :

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{R} \frac{1}{T} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.17)$$

Denklem 4.17'ye göre $\ln K$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geğirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı, keşişim noktası ise ΔS° 'yi verir (Angın, 2014a).

BÖLÜM 5. PESTİSİTLER

İnsan nüfusunun sürekli ve düzensiz artışı gıda tüketimini artırmaktadır. Bu artış doğal şartlarda karşılanması mümkün olmamaktadır. Bu yüzden açlık vb. sıkıntılarla karşılaşmamak için gıdaların devamlılığı ve verimini artırmak için dışarıdan müdahale gerekmektedir. Bu müdahalelerin başında kolay ve ucuz bir yöntem olan pestisitler gelmektedir.

Pestisitler için Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından yapılan tanım şu şekildedir; “İnsan veya hayvanlarda oluşabilecek hastalıkları taşıyıcı; gıdaların, tarımsal ürünlerin, ahşap ve ahşap ürünlerinin veya hayvan yemlerinin üretimi, işlenmesi, taşınması, depolanması ve/veya pazarlanması sırasında bu uygulamaları olumsuz etkileyecek her türlü zararlının önlenmesi, yok edilmesi veya kontrol altına alınması amacıyla veya hayvanlar üzerinde veya vücutlarında bulunabilecek zararlıların kontrol altına alınması amacıyla kullanılan maddelerdir. Bu tanım, ayrıca bitki büyümesini düzenleyici, yaprak dökücü, kurutucu veya meyve seyreltici veya ham meyvelerin dökülmesini önleyici etkenleri ve depolanma ve taşınma sırasında ticari malların bozulmasını önlemek amacıyla hasat öncesi ve sonrası ürüne uygulanan maddeleri de kapsamaktadır” (Altıkat ve ark., 2009).

Pestisitler çevremize amaçsız, sınırsız, nerede ise kontrolsüz olarak atılan bir kaç toksik kimyasal grubundan birisidir. Bunlar toksik ve biyosidal maddelerdir. Yani canlıları öldürmek üzere kullanılan maddelerdir. Her türlü pestisit bu özelliğinin göz önüne alınması doğal yaşamla ilgili değerlendirmelerde bunun anımsanması gerekir. Pestisitler hemen hemen her türlü çevresel öğede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, yer alır ve yüzeysel sularda, siste bulunabilmektedir. Dünyadaki bütün canlılar bitkiler, hayvanlar pestisitlerden etkilenir.

Gittikçe artan pestisit tüketiminin neden olduğu problemler şöyle sıralanabilir:

- Pestisit tarafından kirlenmiş toprakta yetişen ürünler, bu kirleticileri kökleriyle topraktan alacaklarından dolayı insan ve hayvanlar için yem ve gıda malzemesi olarak kullanılacak ürünlerde az da olsa bir miktar kalıntı bulunacaktır.
- Toprak mikroorganizmaları kısmen veya tamamen yok olabilmektedir.
- Pestisitler yağmur suları veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle yer altı sularına veya buharlaşma ile atmosfere karışabilmektedir.
- Geniş spektrumlu pestisitler yalnız zararlıyı ve hastalık etmeni olan bazı mikroorganizmaları değil, aynı zamanda amaç dışındaki canlılara da zararlı etkilerde bulunmaktadır.
- Zamanla kullanılan pestisitlere karşı zararlılar genetik direnç yani dayanıklılık kazanmaktadır. Tarımsal ürün zararlılarında meydana gelen çeşitli tipteki dayanıklılıklar sonucunda pestisitlerin etkinliğindeki azalmayı aşmak için daha yüksek dozlarda uygulama gerekmekte, bu da hem maliyetin artmasına ve ürün veriminde azalmalara yol açmakta, hem de üründe ve çevrede kalıntı miktarının ve kirliliğin artmasına neden olmaktadır.
- Bazı pestisitlerin eser miktarlarda bile insanlar üzerinde toksik olması nedeniyle vücutta kalıcı zararlar meydana getirebilmektedir.
- Tesiri kalıcı bazı pestisitlerin çok yüksek hareket kabiliyeti nedeniyle kirlenme bütün dünyaya yayılabilmektedir.
- Pestisitler ekosistemin yapısını ve tür dağılımını etkilemekte ayrıca besin zincirindeki dengenin bozulmasına neden olarak ekosistemi tehdit etmektedir (Canik ve Yüksel, 2012).

Pestisitler Roma ve eski Yunan'dan beri kullanılmaktadır. 19. yüzyılın son dönemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. İkinci dünya savaşı sonrasında hastalık, zararlı ve yabancı otların kimyasal savaşımı konusunda önemli ilerlemeler olmuştur. Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller diklorodifenil trikloroetanin (DDT) pestisit özelliklerini belirledi ve 1942 yılında bu ürün piyasaya çıkarak hızla yaygın

kullanıma girmiştir. 2.inci dünya savaşında botanik kökenli pestisitlerin temin edilmesi güçleşmiş ve ABD ile diğer ülkeler organik kimyasallara yönelmişlerdir. Pestisitlerle ilgili Rachel Carson'un 1962 yılında DDT ve klorlu hidrokarbonların çevredeki dayanıklılığını, insan ve hayvanların yağ dokularında birikimini, hedef olmayan/olmaması gereken türler üzerindeki toksik etkilerini, ekolojik ve insan sağlığı ile ilgili yıkıcı etkilerini dile getirmiştir (Özmen ve ark., 2006). 1989 yılında FAO raporunda bütün dünyada ürünün %20-40'ının böceklere bağlı olarak yitirildiğini ve bunun gelişmekte olan ülkelerde daha yüksek olduğunu belirtmekteydi. Kayıplar hasat, kurutma, depolama, öğütme, pişirme dahil hemen her evrede söz konusu olmaktadır. Tahıl ve taneliler için ortalama kayıp %10; kök, bitki ve sebzeler için ise %20 olarak hesaplanmaktaydı (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

5.1. Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi

Pestisitler kendine özgü aletleri kullanılarak ya da doğrudan ürünlerin üzerine uygulanmaktadır. Yer aletleri ile yapılan ilaçlamalar ve havadan yapılan ilaçlama en yaygın yöntemlerdir. Katı haldeki pestisitler sıklıkla üretimin başlangıcında tohum ilacı olarak ya da hasat sonrası depolanan ürünlerde kullanılmaktadır. Granül herbisitler, insektisitler ve fungusitler doğrudan doğruya toprağa uygulanmaktadır. Pestisitler hedef organizmalarda farklı şekillerde etkili olmaktadır. Hedef organizmadaki toksisite biyokimyasal bir süreç sonunda ortaya çıkmaktadır (Arslan, 2009).

Pestisitlerin zehirlilik düzeylerinin belirlenmesinde, kullanılan hedef organizmalar sırasıyla balıklar, kümes hayvanları ve nihayet insanlardır. Kullanılan ilaçlara karşı hastalık ve zararlılarda oluşan direnci kırabilecek yeni maddelerin bulunması, insan ve çevre sağlığına daha az zararlı maddelerin geliştirilmesi, mevcut ilaçlardan daha ucuz ve kullanım kolaylığı olan geniş spektrumlu maddelerin geliştirilmesi amacıyla her yıl binlerce sentez yapılmaktadır. Bunlardan biyolojik, formülasyon, toksisite (ilaçların sıcakkanlılara olan toksisitesi, kalıntı ve tolerans konulması), zehirlenme belirtileri, ilk yardım ve tedavi yöntemleri, 20 çevre ve yabancı hayata olan etkileri

ilgili testlerden sonra ancak 10.000 sentezden bir tanesi ruhsatlanabilmektedir (Arslan, 2007).

5.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler; formülasyon şekillerine göre, kullanma tekniğine göre, ilacın fiziki haline göre, kullanıldıkları zararlı grubuna göre, etki şekillerine göre, zararlıların biyolojik dönemine göre, kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre, kimyasal yapılarına göre ve bileşimindeki etkili madde grubuna göre çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Bunların içinde formülasyon şekillerine ve kullanıldıkları zararlı grubuna göre olan sınıflandırma daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2001).

Formülasyon şekillerine göre pestisitler;

- Toz ilaçlar (Dust)
- Islanabilir toz ilaçlar (WP)
- Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC)
- Solüsyon konsantre ilaçlar (SC)
- Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)
- Yazlık ve kışlık yağlar
- Granüller (G)
- Peletler
- Tabletler
- Toz tohum ilaçları
- Sıvı tohum ilaçları
- Aerosoller
- Zehirli yemler
- Kapsül Şekli verilmiş formülasyonlar
- Gübre karışımları
- Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları

- Çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formülasyonları
- Gaz halinde olanlar (Arslan, 2009).

Kullanıldıkları zararlı grubuna göre pestisitler;

- Böcekleri öldüren (İnsektisit)
- Fungusları öldürenler (Fungusit)
- Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungustatik)
- Yabancı otları öldürenler (Herbisit)
- Akarları, örümcekleri öldürenler (Akarisit)
- Bakterileri öldürenler (Bakterisit)
- Yaprak bitlerini öldürenler (Afisit)
- Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
- Nematodları öldürenler (Nematisit)
- Salyangozları öldürenler (Molluskisit)
- Algleri öldürenler (Algisit)
- Kuşları öldürenler (Avisit)
- Kaçırıcılar (Repellentler)
- Çekiciler (Atraktanlar) (Altıkat ve ark., 2009; Arslan, 2009).

5.3. Herbisitler

Yabancı otlarla kimyasal mücadelede kullanılan herbisitler sağladıkları yararların yanında yan etkileri ile de pek çok soruna neden olabilmektedir. Herbisitler uygulanmaları esnasında oluşan drift ile hedef alan dışındaki bitkilere zarar verebilecekleri gibi toprağa uygulandıklarında veya bitkiye uygulandıktan sonra çeşitli şekillerde toprağa karıştıklarında toprakta uzun süre kalarak çok ciddi kayıplara sebep olmaktadır. Toprağa uygulanan herbisitler parçalanmadan belirli bir süre toprakta kalabilmektedir. Bu süre yabancı ot kontrolü bakımından oldukça önemlidir. Sürenin kısa olması yetersiz yabancı ot kontrolüne neden olacağı gibi uzun olması da çevresel bulaşmalar açısından sorun oluşturabilmektedir. Çıkış

sonrası bitki yüzeyine uygulanan herbisitlerin bir kısmı yapraktan alınabileceği gibi, toprağa düşen ilaç kökler tarafından da alınabilmektedir. Bu durum herbisit uygulamasından sonra olabilecek çıkışlar dikkate alındığında yabancı ot kontrolü yönünden yararlıdır. Fakat topraktaki herbisit kalıntısı bir sonraki sezona kadar kalıyor ve özellikle o herbisite hassas kültür bitkileri ürün münavebesine giriyorsa fitotoksositeye sebep olabilmektedir (Başaran ve Serim, 2010).

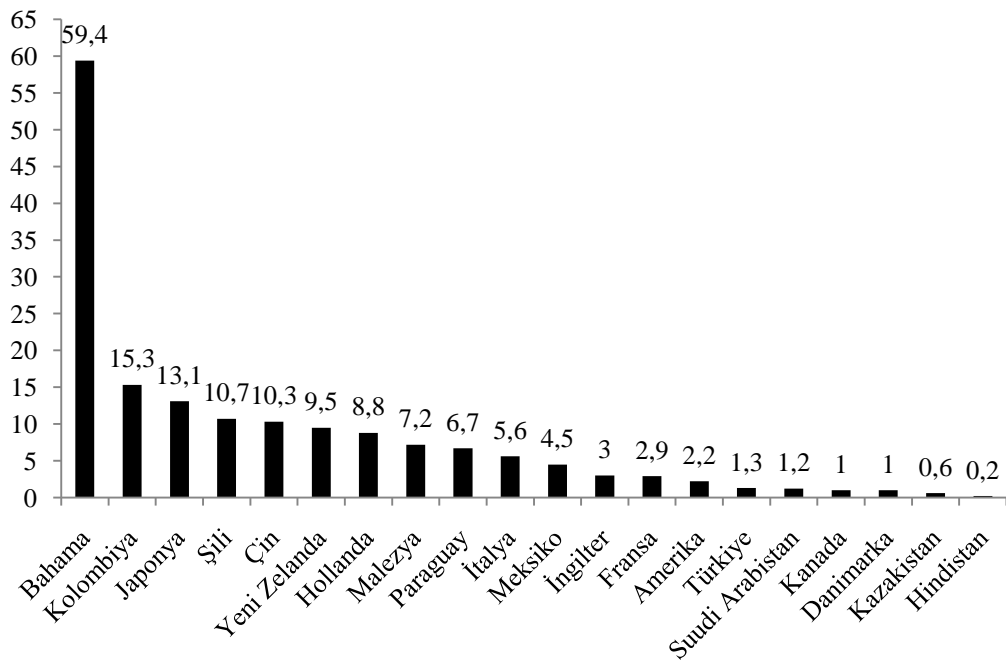
Herbisitlerin kalıcılığında rol oynayan iklim koşulları; nem, sıcaklık ve güneş ışığıdır. Sıcaklığın ve nemin artması ile herbisitlerin parçalanma oranı da genelde artar. Çünkü hem kimyasal hem mikrobiyal parçalanma oranı, yüksek sıcaklık ve nem koşulları altında artar. Soğuk ve kurak koşullarda parçalanma yavaş, dolayısıyla taşınma potansiyeli de yüksek olur. Güneş ışığı tarafından fotodegradasyon ve dekompozisyon pek çok herbisit için rapor edilmiştir (Demircioğlu, 2007).

Kalıcılığı etkileyen faktörlerden herbisit kimyasal yapısından kasıt da; herbisit suda çözünürlüğü, toprak tarafından adsorbsiyonu, buharlaşması, kimyasal ve mikrobiyal değişim veya parçalanmaya hassas olmalarıdır. Herbisit topraktaki süzülmesi sadece herbisit suda çözünürlüğüne değil aynı zamanda toprak partikülleri tarafından adsorbe edilmesine de bağlıdır. Suda çözünürlüğü az olan herbisit, toprak kolloidleri tarafından sıkıca adsorbe edilir ve kuru topraklarda süzülme az olacağından da herbisit toprakta kalıcılık potansiyeli de yüksek olur. Herbisit buharlaşması sıcaklıkla artar. Herbisitler topraktaki organizmalar tarafından, parçalanırlar. Herbisitler mikrobiyal parçalanmaya hassasiyet açısından oldukça çeşitlilik göstermektedir (Demircioğlu, 2007).

5.3. Dünyada ve Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Pestisit kullanımı, tarımsal ürünleri hastalık, zararlı ve yabancı otların zararından koruyabilmek, kaliteli üretimi güvence altına alabilmek için kullanılan bir tarımsal mücadele şekli olup, kısa sürede etki göstermesi ve kullanımının kolay olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir. Farklı tarımsal mücadele yöntemleri arasında, %95’in üzerinde bir paya sahiptir (Canik ve Yüksel, 2012).

Dünya pestisit pazarının büyüklüğünün yaklaşık 45 milyar dolar, Türkiye pazarının ise yaklaşık 600 milyon dolar olduğu tahmin edilmektedir. Pestisit tüketim miktarları bakımından Latin Amerika ülkeleri başı çekerken (Bahamalar 59,4; Kolombiya 15,3 gibi) Japonya, Çin, Malezya ve Yeni Zelanda ise yüksek pestisit kullanımı ile dikkat çeken ülkeler arasındadır (Şekil 5.1.). Avrupa ülkelerinden de Hollanda ve İtalya yüksek pestisit kullanımlarıyla öne çıkan ülkelerdir. Türkiye’de ise pestisit tüketiminin 1kg/ha olduğu tahmin edilmektedir (Kaymak ve Serim, 2015).

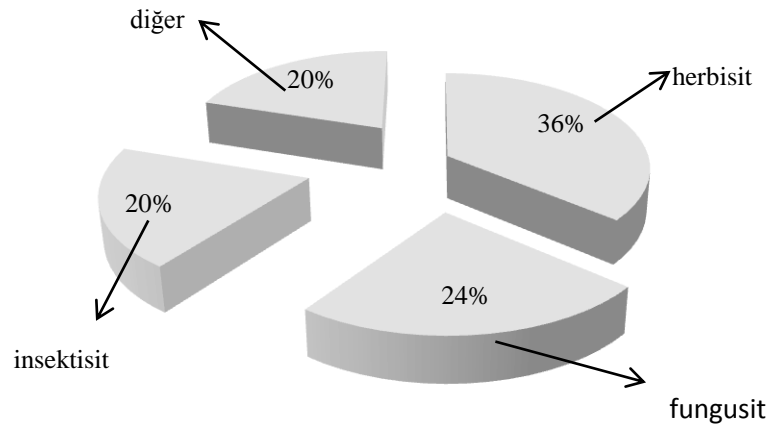


Şekil 5.1. Ükelere göre pestisit kullanımı (Burçak, 2014; Kaymak ve Serim, 2015)

Geçmiş yıllardaki pestisit satışları incelendiğinde; küresel pestisit satışlarının 2000-2010 yıllarında %289 artış gösterdiği görülmektedir. Dünya pestisit pazarının 2011-2016 döneminde yıllık ortalama %5 büyüme göstereceği, 2017’de ise küresel pestisit satışlarının 68,5 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir. Pestisit kullanımının yanında küresel biopestisit kullanımının da artarak 2017’de 3,5 milyar dolara ulaşacağı değerlendirilmektedir. Ülkemizde 2003 yılında bayilere satılan pestisit miktarı 29,675 ton iken 2012 yılında bu miktar 52,397 tona ulaşmıştır. Aynı yıllar itibariyle pestisit ithalatı ise 7,183 tondan 22,675 tona; imalat miktarı ise 23,396 tondan 36,164 tona yükselmiştir. Dünya’da ve Türkiye’de bu büyümeyi tetikleyen

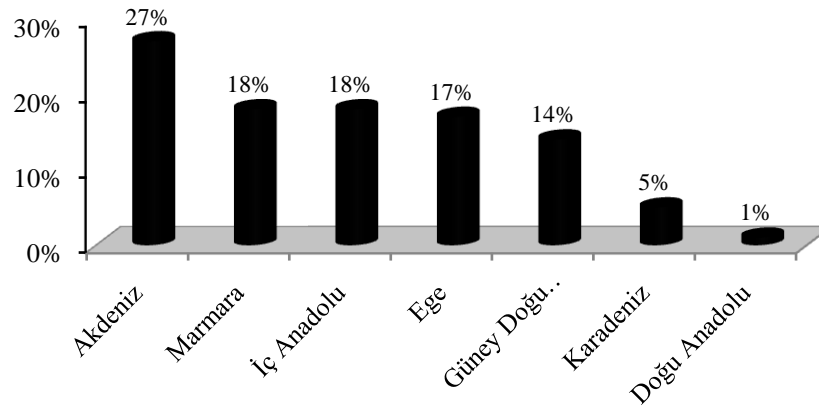
ana faktörler ise; artan nüfus, ekilebilir tarım alanlarında kalitenin düşmesi, iklim değişiklikleri, zararlıların daha geniş alanları etkilemesi, yükselen pazarlar (Güney Amerika ülkeleri ve özellikle Brezilya, Afrika ve Orta Doğu) ve yabancı istilacı türlerdir. Özellikle gelişmiş ülkelerde pazarın doyuma ulaşması, gereksiz pestisit kullanımının önlenmesine yönelik programlar, riskli pestisitlerin kullanımının sınırlandırılması veya yasaklanması bu büyümeyi sınırlandıran faktörlerin başında gelmektedir (Kaymak ve Serim, 2015).

Dünyada tarımsal kimyasal pazarının %41,5'ini herbisitler, bitki büyüme düzenleyicileri ve büyüme engelleyiciler, %27,1'ini insektisitler, %21,5'ini fungusitler ve %9,9'unu ise diğer kimya-sallar oluşturmaktadır (Kaymak ve Serim, 2015). Şekil 5.2.'de ülkemizin pestisit pazarı dünya pazarına paralel olduğu görülmektedir. Ülkemizde, pestisitlerin meyve, sebze, endüstri bitkileri ve hububat alanlarındaki tüketim miktarları aktif maddelerin birden fazla grupta kullanılabilir olması nedeni tam bilinmemektedir (Altıkat ve ark., 2009).



Şekil 5.2. 2012 yılsonu itibarıyla Türkiye'de pestisitlerin kullanım oranları (Burçak, 2014)

Ülkemizde Şekil 5.3.'te anlaşıldığı gibi pestisit kullanım oranının entansif tarım yapılan bölgelerde daha fazla olduğu ekstansif tarım yapılan bölgelerde ise daha az olduğu görülmektedir (Burçak, 2014).



Şekil 5.3. Bölgeler göre pestisit kullanım oranları (Burçak, 2014)

5.4. Pestisitlerin Yayılımı

Pestisitler havaya püskürtme, sis ve duman makineleri, basınçlı kutulardan bireylerin püskürtmesi, yoluyla karışmaktadır. Parçacıkların büyüklüğüne, dağılan hacime, hava akımının hızına, havanın sıcaklığına, diğer bazı faktörlere bağlı olarak belirli bir alanda kalabilir veya istenmeyen bölgelere kayabilir. Hava yolu bütün bu etkileşim yollarının devreye girmesini sağlayabilir. Bu yüzden pestisitlerin hava yoluyla uygulanmalarında çok dikkatli olunması gerekmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Pestisitler topraktan yayılımla su kütlelerine girebilir. Bu doğrudan toprak yüzeyinden akıntılarla veya evlerden, bitkilerden ve tarımsal bölgelerden olabilir. Bazı pestisitler su akımı, toprağa enjekte edilmeleriyle, yağmur ve karla yıkanarak yeraltı sularına sızabilir. Pestisitlerin kullanılması bu nedenle mutlaka denetim altında olmalı, su kütlelerinin denetimi düzenli olarak yapılmalıdır. Pestisit ve su yosunlarının kontrolünden önce yüzeysel su kütleleri, göller dikkatle değerlendirilmelidir. Eğer bu değerlendirme yapılmayacak olursa pestisitler verdikleri yararın çok üzerinde zarar meydana getirebilmektedir. Evlerde ve tarımsal amaçlı olarak gereğinden fazla gübre kullanılabildiği bunların yağmur suyu olukları aracılığı ile yer altı suyu kaynaklarına ulaşmalarının çok kolay olabileceği unutulmamalıdır. Arazi çalışmalarında pestisitlerin sulandırılmalarının ve kaba doldurulmalarının kuyuların yanında yapılması, kuyu çevresini adeta pestisit

yoğunlaşma alanı haline getirebilmektedir. Kuyu sularından yararlanılarak pestisitlerle kirlenmiş kapların yıkanması da bu durumu artırabilir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

5.5. Pestisitlerin Canlılar Üzerine Etkileri

Pestisitler genel olarak bitkileri ve tarım ürünlerini çeşitli zararlılardan korumak amacıyla kullanıldığı için; bu bitkilerin bulunduğu, insanların ve diğer canlıların yaşadığı çevrede uygulanmaktadır. Bu nedenle de çevrede yaşayan canlılar doğrudan ya da dolaylı olarak bu maddelerin olumsuz etkilerine uğramaktadırlar (Özmen ve ark., 2006).

Pestisitlerin belirli miktarlarda toksik özellik göstermeleri nedeniyle insanların pestisit kullanımı sırasında meydana gelebilecek potansiyel zararlara karşı korunması gerekmektedir. İnsanların pestisitlere maruz kalması mesleki zehirlenmeler ve kaza ile meydana gelebilmektedir. Bu tür zehirlenmelerin ana nedenleri; halkın bu konuda yeterli eğitime sahip olmaması, pestisitlerin toksisite potansiyellerinin bilinmemesi, uygun olmayan koşullarda depolanması, dikkatsiz yükleme ve taşınması, yıkanmamış pestisit kaplarının kullanılması, genel bakım ve atık değerlendirme işlemleri ile kaza ile saçılma sonucu gıdaların bozulması verilebilir. Ağız, deri ve solunum yoluyla insan vücuduna girebilen bu maddeler insan ve diğer canlıların çeşitli yaşam formlarına karşı farklı toksik etkiler göstermektedirler. Ayrıca pestisitlerin kalıntı yoluyla kronik toksisitesinin yanında bazı pestisitlerin insanlarda mutajenik, teratojenik ve kanserojen etkilerinin de olduğu son yıllarda yapılan çalışmalarla saptanmıştır (Akdoğan, 2013).

Pestisit kalıntılarının suda eser miktarda bulunması halinde bile suda yaşayan canlıların besin zincirinde çok önemli yeri olan zoo ve phyto planktonun gelişmeleri önlenebilir. 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).

BÖLÜM 6. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Sezer (2010) tarafından yapılan çalışmada, atık sularda yer alan ve Türkiye’de yoğun olarak kullanılan herbisitlerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asit’in 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 adsorpsiyon hız ve verimliliğine; çözeltideki herbisit derişimi, sıcaklık ve ortam pH’ı gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve optimum çalışma koşulları saptanmıştır. Bu sistemi tanımlayan parametreler, adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamik parametreleri modellenerek bulunmuş ve sonuçlar ticari aktif karbon ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Her iki herbisit için her iki adsorbente adsorpsiyonunda bulunan negatif standart Gibbs serbest enerji değışimleri, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. 2,4-D'nin her iki adsorbente adsorpsiyonunda ΔH° değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik karakterini, Metribuzin'in adsorpsiyonunda ΔH° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğunu göstermiştir. Bütün adsorpsiyon sistemlerinde ΔS° değerlerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyon esnasında artan düzensizliği ifade etmektedir. 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 bulunmuştur.

Arslan (2009) tarafından yapılan çalışmada, 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin (2,4-D) sulu çözeltiden uzaklaştırılması için karbonize edilmiş kestane kabuklarından faydalanılmıştır. 900°C’de üretilen aktif karbonun yüzey alanı Micromeritics Flowsorb II-2300 cihazı ile ölçülmüş, 280,42 m²/g olarak belirlenmiştir. 2,4-D adsorpsiyonunu etkileyen başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi farklı sıcaklıklardaki denge verilerini incelemek için kullanılmıştır. 25

°C'de 2,4-D'nin kestane kabuklarından elde edilen aktif karbona adsorpsiyon kapasitesi 1,86 mg/g'dır. Denge verilerini çalışılan tüm sıcaklıklarda Temkin izotermi daha iyi temsil etmiştir. Deneysel verilere Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe kinetik modelleri ile Partikül İçi Difüzyon modeli uygulanmış ve reaksiyon kinetiğinin Yalancı II. Mertebe kinetik modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

Aksu ve arkadaşları (2004) kesikli sistemde granüler aktif karbon kullanarak sulu çözeltilerden 2,4-D adsorpsiyonunu inceleyen çalışma yapmışlardır. Çalışmada pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. 45 °C ve pH 2'de en yüksek giderim sağlanmış olup adsorpsiyon kapasitesi 600 mg/L başlangıç konsantrasyonu için 518 mg/g olarak tespit edilmiştir. Denge verilerine Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan izoterm modelleri uygulanmıştır. Sonuçta denge verilerinin Freundlich ve Koble-Corrigan izotermiyle daha iyi temsil edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizması ve hız belirleme adımlarının incelenmesi amacıyla bazı basit kütle transferi ve kinetik modelleri uygulanmıştır. Partikül İçi Difüzyonu kadar tabaka (katman) difüzyonunun da adsorpsiyonda önemli rol oynadığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin çalışılan tüm sıcaklık değerleri için Yalancı I. Mertebeden kinetik modeline daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi (E) hesaplanmış ve 8,46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Salman ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmalarında Filtersorb 300 (GAC F300) ticari granüler aktif karbon kullanarak sulu çözeltilerden 2,4-D ve karbofuran pestisitlerinin giderimini incelemişlerdir. Elde edilen aktif karbonların 2,4-D ve karbofuran giderimi için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri uygulamışlar. Langmuir denge modeline uygunluğu görülmüştür. 2,4-D ve karbofuran için tek katmanlı adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 181,82 ve 96,15 mg/g bulunmuştur. Deneysel verilerin, Yalancı II. Mertebe kinetik modeli daha iyi temsil etmiştir.

Njoku ve Hameed (2011), H₃PO₄ kimyasal aktivasyonu ile mısır koçanından elde ettikleri aktif karbonla 2,4-D adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı ve gözenek hacmi, sırasıyla

1273,91 m²/g, 2010,12 m²/g ve 0.900 cm³/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon deneylerinde temas süresi, başlangıç 2,4-D derişimi, sıcaklık ve çözelti pH'ı gibi parametrelerin etkilerini incelemiştir. Denge verilerinin Freundlich izoterm modeliyle, adsorpsiyon kinetiğinin Yalancı II. Mertebe kinetik modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sırasıyla 30, 40 ve 50 °C'de 2,4-D başlangıç konsantrasyonu 400 mg/L için sırasıyla %69,10; %69,58 ve %73,86'lık yüksek oranda giderim değeri bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 39,87 kJ/mol olarak hesaplanmış. Adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik şartlarda gerçekleştiği termodinamik hesaplamalarda bulunmuştur.

Alam ve arkadaşları (2005) çalışmalarında araba lastiklerinden elde edilen granüler adsorban madde ile 2,4-D ve Atrazin adsorpsiyonunu incelemiştir. Denge zamanı her iki pestisit türü için de 120 dakika olarak bulunmuştur. Reaksiyon kinetiğinin Yalancı II. Mertebeden olduğu bulunmuştur. 2,4-D adsorpsiyonu endotermik bir reaksiyon iken, Atrazin adsorplanmasının ekzotermik olduğu görülmüştür. Aktivasyon enerji değerleri 2,4-D ve Atrazin pestisitleri için sırasıyla 3,49 kcal/mol ve -2,40 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Her iki pestisit için Gibbs serbest enerji değerinin negatif olması sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

Gupta ve arkadaşları (2006) gübre endüstrisi atığı (karbon çamuru) ve çelik endüstrisi atıklarını (yüksek fırın cürufu, toz ve çamur) kullanarak 2,4-D ve karbofuran pestisitlerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Pestisitlerin giderimi karbon çamuru > yüksek fırın cürufu > toz > çamur sırası ile gerçekleşmiştir. Karbon çamurundan elde edilen karbonlu adsorbanın 25 °C ve pH = 7,5'da 2,4-D ve karbofuran adsorplama kapasitesi sırası ile 212 mg/g ve 208 mg/g'dır. Adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği pH, sıcaklık ve pestisit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Denge verilerinin Langmuir izotermiyle, adsorpsiyon kinetiğinin Yalancı II. Mertebeden kinetik modeliyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Ayrancı ve Hoda (2004) Metribuzin, Bromasil, 2,4-D ve Atrazin gibi pestisitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını ve yüksek alanlı karbon kumaş üzerine

adsorpsiyonunu çalışmışlar. Adsorpsiyon prosesini, özel olarak tasarlanmış adsorpsiyon hücrelerinde in situ UV spektrofotometrik tekniği izlenmiştir. Pestisitlerin spektroskopik verileri ayrı deneylerde belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, karbon bezinin birim alan başına adsorbe edilen adsorpsiyon miktarını ve karbon kumaş yüzeyindeki kapsama yüzdesini hesaplayarak bulunmuştur. İncelenen pestisitlerin adsorpsiyon sırası Metribuzin < 2,4-d < Bromasil < Atrazin olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon işleminin Yalancı I. Mertebeden kinetik modelini izlediği ve hız sabitleri $0,015-0,024 \text{ dk}^{-1}$ aralığında bulunmuştur.

Çeşmeli (2011) PCNB pestisit türünün sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için karbonize edilmiş kızılçam kabuklarından faydalanmıştır. PCNB adsorpsiyonunu etkileyen başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi farklı sıcaklıklardaki denge verilerini incelemek için kullanılmıştır. Denge verilerini çalışılan tüm sıcaklıklarda Temkin izotermi daha iyi temsil etmiştir. $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de PCNB pestisitinin adsorpsiyon kapasitesi $6,35 \text{ L/mg}$ olarak bulunmuştur. Deneysel verilere Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe kinetik modelleri ile Partikül İçi Difüzyon modeli uygulanmıştır. Reaksiyon kinetiğinin Yalancı II. Mertebeden kinetik modelinin takip ettiği görülmüştür. Termodinamik hesaplar sonucunda ΔH° değeri $-22598,15 \text{ kal/mol}$ olarak bulunmuştur. ΔG° değeri pozitif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir.

Kır ve Gül (2010) zeytin çekirdeğinden hazırlanmış aktif karbonun RR 195 AZO boyarmaddesinin parçalanmasında performansını araştırılmışlar. Üç aktivasyon reaktifi (KOH , H_3PO_4 , ZnCl_2) en iyi katalitik performans açısından araştırılmış. Bu aktif karbon örneğinin performansı ticari olanlarla karşılaştırılmıştır. KOH ile muamele edilmiş zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbon en iyi katalitik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Reaksiyon pH'nın optimizasyonu ozonla muamele sulu çözeltilerde absorbans değerlerinin 532 nm , 220 nm , 280 nm ölçülmüştür.

El-Sheikh ve arkadaşları (2004) tarafında yapılan çalışmada zeytin çekirdeklerinden aktif karbon hazırlanmışlar ve bu aktif karbonlar yer altı suyunun arıtımı için

kullanılmıştır. Bunun için çok iyi bir şekilde ezilmiş olan zeytin çekirdeğinden 30 gram alınmış ve öğütülerek 120 °C'de bir gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulan örnekler N₂ akışı altında 850 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile karbonizasyon işlemine, ardından buhar ve CO₂ gibi aktivasyon reaktifleri vasıtası ile 1-2 saat için aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbon örnekleri XRD, FT-IR ve Boehm titrasyonu ile karakterize edilmiştir. X-ışını kırınım analizi hazırlanan aktif karbonun aslında amorf olduğunu, kalsiyum ve magnezyum oksitlerinin varlığını, Boehm titrasyonu yüzeyin bazik özellikte olduğunu, FT-IR sonucunda elde edilen pikler ise alifatik, hidroksil, eter, aromatik ve fenolik grupların varlığını göstermiştir.

Boumaza ve arkadaşları (2010) çalışmalarında zeytin çekirdeğinden aktif karbon hazırlanmış ve optimum koşullarda elde edilen aktif karbon örneği, bazik kırmızı 46 boyasının adsorpsiyonunda denemişlerdir. Bu amaçla; Cezayir'den temin edilen zeytin çekirdekleri önce su ile iyice yıkanmış ve 105 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra ise örnek bir reaktör içerisinde %80 oranında orto fosforik asit ile 2 saat muamele edip, 800 °C'de termal kontrollü bir fırın içerisinde 2 saat boyunca 150 cm³/dk'lık N₂ gazı akışı altında piroliz edilmiş ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Çıkan örnekler pH nötr olana kadar su ile yıkanmış ve 24 saat kurutulmuştur. Sonra bir havanda öğütülerek 200 µm'den daha küçük boyutlara elenmiş ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbon veriminin %91.98, adsorpsiyon veriminin ise %90.38 olduğu belirtilmiştir.

Galiatsatou ve arkadaşları (2002) zeytin çekirdeğinin fiziksel aktivasyonu sonucu aktif karbon üretilmişlerdir. Bu amaçla; zeytin çekirdeği ve zeytinin etli kısmı karıştırılmış, bu karışım buhar/N₂ aktivasyon reaktifleri ile aktive edilmiştir. Karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığı sırasıyla 800 ve 850 °C olarak seçilmiştir. Elde edilen aktif karbonların maksimum yüzey alanı 1161 m²/g olarak belirlenmiştir.

Uğurlu ve arkadaşları (2008) zeytin çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbonu sulu çözeltiden reaktif boya (Remazol Red B) gideriminde kullanmışlardır. Aktivasyon işleminde ZnCl₂ kullanılmıştır. Adsorbent miktarının, pH değerinin, denge süresinin adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir. Kütlece %10, %20, %30'luk ZnCl₂

kullanılarak 650 °C karbonizasyon sıcaklığında ve 120 dk aktivasyon süresinde aktif karbonlar üretilmiş ve %20'lik ZnCl₂ ile en yüksek yüzey alanına (790,25 m²/g) sahip aktif karbon elde edilmiştir. Denge süresinin 120 dk, optimum pH değerinin 3 ile 4 arasında olduğu ve adsorbent miktarının 2,0 g/200mL olduğu belirlenmiştir. pH değerinin yükseldikçe adsorbe edilen boya miktarının azaldığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen desorpsiyon sonuçlar aktif karbon üzerindeki reaktif boya adsorpsiyonunun fiziksel etkileşim yoluyla gerçekleştiğini göstermiştir.

Karacan ve Karacan (2014) aktivasyon reaktif olarak KOH ve ZnCl₂ kullanılarak Çanakkale-Çan linyitinden aktif karbon üretilmişlerdir. Hazırlanan aktif karbonların verim ve gözenek gelişimi üzerine karbonizasyon sıcaklığının ve reaktif türünün etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar verim, BET yüzey alanı, gözenek hacimleri ile mikro ve mezo gözenek fraksiyonu açısından karakterize edilmiştir. Sonuçlar karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla verimin düştüğünü yüzey alanı ve gözenekliliğinin arttığını göstermiştir. En yüksek yüzey alanı KOH aktivasyonunda 900 °C, 1 saat karbonizasyon süresinde 1092 m²/g olarak elde edilmiştir. Linyit örneğinin kimyasal madde ile emdirilmeden 900 °C'de karbonizasyonu sonucu elde edilen çarın yüzey alanı 157 m²/g bulunmuştur. Bu verilerden, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip aktif karbon üretimi için tek başına ısıl işlemin yeterli olmadığı görülmüştür. Elde edilen aktif karbonlar ticari aktif karbonla karşılaştırılmıştır. KOH ve ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve mikro gözenek fraksiyonunun ticari aktif karbondan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

İmamoğlu ve Tekir (2008) fındık zurufundan ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon sonucu aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen bu aktif karbonla sulu çözeltiden bakır (II) ve kurşun (II) giderimlerini incelemişlerdir. Fındık kabukları çinko ZnCl₂ ile 2:1 (hammadde:ZnCl₂) oranında karıştırılmış ve 500 °C'de 4 saat karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1092 m²/g bulunmuş ve %37,5 üretim verimi elde edilmiştir. pH değeri arttıkça bakır (II) ve kurşunun (II) adsorpsiyon yüzdeleri de artmıştır. Optimum adsorbent miktarı her iki metal iyonu içinde 0,30 g/25mL olarak seçilmiştir. Bakır ve kurşun için temas süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Kurşun (II) bakırdan (II) daha yüksek afinite

göstermiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça bakır ve kurşunun adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla %99,6'dan %39,1'e ve %97,2'den %73,2'ye düşmüştür. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi kurşun (II) için 13,05 mg/g ve bakır (II) için 6,645 mg/g olarak belirlenmiştir.

Girgis ve arkadaşları (2002) çalışmalarında aktif karbon elde etmek amacıyla yer fıstığı kabuklarını hem fiziksel hem de kimyasal olarak aktifleştirmeye tabi tutmuşlardır. Fiziksel aktifleştirme işlemi buhar akımında, kimyasal aktifleştirme ise H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH gibi kimyasal ajanlarla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin, %85'lik H_3PO_4 çözeltisi ile 1:1 oranında muamele edilen yer fıstığı kabuklarının 500 °C'de 3 saat süre ile karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon olduğu belirlenmiştir.

Aygün ve arkadaşları (2003) tarafında yapılan çalışmalarında fındıkkabuğu, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği ve badem kabuklarının aktif karbon elde etmek amacıyla, aktifleştirme ajanı olarak %30'luk $ZnCl_2$ çözeltisi kullanılmıştır. Aktifleştirilen materyaller N_2 gazı atmosferinde 750-800-850 °C'de 2 saat süre ile karbonize edilmiştir. Fındık, ceviz ve badem kabuklarından elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 793, 774 ve 736 m^2/g ve kayısı çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı ise 783 m^2/g olarak tayin edilmiştir.

Şen (2009) çalışmasında fındıkkabukları kullanılarak aktif karbon elde etmiştir. Bunun için fosforik asit çözeltisi ile 24 ve 72 saat arasında değişen sürelerde aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş, bu işlemin ardından fındıkkabukları borusal bir fırında N_2 gazı atmosferinde (2,5 l/dk) değişik sıcaklık aralıklarında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen aktif karbonun veriminin karbonizasyon sıcaklığı ve temas süresinin artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Aktif karbon örneklerinin yüzey alanları ise BET yöntemiyle tayin edilmiştir. Fındıkkabuklarından elde edilen aktif karbon örneklerinden %30'luk fosforik asit çözeltisi ile 72 saat boyunca aktifleştirilerek 600 °C'de 2 saat süreyle karbonize edilen örneğin BET yüzey alanı

362,8 m²/g olarak hesaplanmıştır. Yüzey alanı tayin cihazından bu değer 397,6 m²/g olarak tayin edilmiştir.

Güneş (2016) yaptığı çalışmasında aktif karbonu meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal (*Citrus sinensis* L.) küspesinden ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon sonucu üretmiştir. Portakal küspesi ZnCl₂ ile 3:1 oranında karıştırılmıştır. ZnCl₂ emdirilen örneğin aktivasyonu 500 °C'de, 5 °C/dk ısıtma hızında, 200-300 cm³/dk. N₂ gazı akışı altında gerçekleştirilmiş ve son sıcaklıkta 2 saat tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi sırasıyla 1779,48 m²/g ve 1383,20 m²/g'dır. Üretilen aktif karbon, sulu çözeltiden Orange 13 gideriminde kullanılmıştır. Adsorbent miktarının, çözelti pH'ının, sıcaklığın, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun ve temas süresinin adsorpsiyon süreci üzerine etkisi incelenmiştir. Denge izotermi, en iyi Langmuir denge izoterm eşitliği tarafından tanımlanmıştır. 25, 35 ve 45 °C'deki adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 147, 222 ve 263 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi Yalancı II. Mertebeden kinetik modeline uyduğu görülmüştür ve adsorpsiyon hızının Partikül İçi Difüzyon ile birlikte film difüzyonu tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir.

Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu (2009) tarafından yapılan çalışmada kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği kullanılarak aktif karbon üretilmiş ve üretilen aktif karbon örnekleri ile C (II) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimi için öncelikle kestane kabukları ve üzüm çekirdekleri ZnCl₂ ile fiziksel olarak emprenye edilmiş, ardından oluşan ürün 823 K sıcaklığında 20 K/dk'lık ısıtma hızında N₂ akışı altında yakılmıştır. Sonuçta kestane kabuğu ile elde edilen aktif karbon örneğinin spesifik yüzey alanı 1319 m²/g tespit edilirken üzüm çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 916 m²/g tespit edilmiştir. Freundlich ve Langmuir izotermi farklı sıcaklıklardaki denge verilerini incelemek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde C (II) adsorpsiyonunda sıcaklık 298 K'den 308 K'e artarken K_F ve Q₀ değerleri artmıştır. Her iki aktif karbondaki adsorpsiyon işlemini en iyi Freundlich izotermi tanımlamıştır.

Demiral ve Gündüzoğlu (2010) şeker pancarı küspesinden $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon gerçekleştirerek aktif karbon hazırlamışlar ve üretilen aktif karbonu sulu çözeltiden nitrat gideriminde kullanmışlardır. Bu çalışmada, emdirme oranının ve aktivasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Aktif karbonun maksimum yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin 3:1 emdirme oranında ($ZnCl_2$ /küspe) ve 700 °C'de sırasıyla 1826 m²/g ve 0,966 cm³/g olduğu belirlenmiştir. Başlangıç pH değerinin nitrat gideriminde etkisi olmadığı görülmüştür. Sıcaklık artışıyla aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.

Martinez ve arkadaşları (2006) tarafından ceviz kabuğu ve zeytin çekirdeklerinden aktif karbon üretilmiş, karakterizasyonu yapılmıştır. Bu materyaller temin edildikten sonra yıkanıp, kurutulmuş ve 1-3 mm partikül boyutuna getirilmiştir. Tüm örnekler bir fırın içerisinde N₂ akışı altında 600 °C'de 1 saat süre ile karbonize edilmiştir. Oluşan charlar (%50 ve %75) KOH ile KOH/char oranı 1/1 olacak şekilde kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş, sonra bu karışımın 300 °C'de 3 saat süre ile suyu alınmıştır. Ardından bu materyaller 900 °C'de 1 saat N₂ akışı altında yakılmıştır. Sonuçta %75'lik KOH aktivasyonu ile elde edilen örneklerin partikül boyutunun ve adsorpsiyon özelliklerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. 75'lik KOH aktivasyonu ile ceviz kabuğu ve zeytin çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonları sabit karbon miktarları sırasıyla %19,45 ve %20,21 olarak bulunmuştur.

Uzun (2008) tarafında yapılan çalışmada kavak ağacının artıklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir. Kimyasal aktivasyonda kimyasal madde türü, emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon aracı olarak NaOH, K₂CO₃ ve Na₂CO₃ kullanılmıştır. Emdirme oranları (g kimyasal madde/g kavak ağacı) 1/1, 2/1 ve 3/1 olarak uygulanmıştır. K₂CO₃ ve Na₂CO₃ ile yapılan aktivasyonda karbonizasyon sıcaklıkları 800 ve 900 °C olarak uygulanırken, NaOH ile yapılan aktivasyonda ise bu sıcaklıklar 600, 700, 800 °C olarak uygulanmıştır. Aktif karbonlar N₂ gazı adsorpsiyonu, SEM fotoğrafları ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. NaOH kullanılarak üretilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanı 3/1 emdirme oranında ve 800 °C aktivasyon sıcaklığında 973 m²/g olarak elde edilirken, bu değer K₂CO₃ ve Na₂CO₃ için 3/1

emdirme oranında ve 900 °C aktivasyon sıcaklığında sırasıyla 1596 m²/g, ve 1579 m²/g olarak elde edilmiştir.

Gañan-Gómez ve arkadaşları (2006) çalışmalarında bitümlü kömür katranından aktif karbonları üretmişlerdir. Kimyasal aktifleştirme işlemi için aktive edici madde olarak ZnCl₂ kullanılmıştır. İşlem, farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda katrana ZnCl₂ emdirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 3:1'e (ZnCl₂:katran) (AZn3) kullanılarak hazırlanan örnek için optimum koşullar sağlanmıştır. Daha sonra, bu numune iki farklı sıcaklıkta, yani 700 ve 800 °C'de aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. AZn3 numunesinde sıcaklık arttıkça spesifik yüzey alanı kaybı, mikro gözeneklilik ve mezo-gözeneklilik kaybı gözlemlenmiştir.

Gündüzoğlu (2008) şeker pancarı küspesinin ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonu sonucu aktif karbon üretmiştir. Emdirme oranı (1:1, 2:1, 3:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (500, 600, 700 °C) gibi süreç değişkenlerinin üretilen aktif karbonun gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi dokusal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip (1826 m²/g) aktif karbon, 700 °C ve 3:1 emdirme oranında üretilmiştir. Elde edilen aktif nitrat ve Acid Blue 193 boyar madde giderimlerinde kullanılmıştır ve çeşitli koşullar altında adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir ve adsorpsiyon süreci için en uygun şartlar belirlenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik (ΔH° , ΔS° , ΔG°) parametreleri incelenmiştir. Entalpi değerlerinin pozitif oluşu, sürecin endotermik olduğunu, Gibbs serbest enerjisi değerlerinin negatif oluşu sürecin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir.

Angın (2014a) tarafında yapılan bir çalışmada vişne çekirdeklerinden elde edilmiş aktif karbonun sulu çözeltilerden Yellow 18 tekstil boyasının giderilmesinde farklı temas süreleri, pH değerleri, çözelti sıcaklıkları araştırılmıştır. Vişne çekirdekleri kimyasal olarak ZnCl₂ ile 3:1 (ZnCl₂:vişne çekirdeği) emdirme oranında karıştırılmış ve 700°C'de iki saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla 1704 m²/g ve 0,984 cm³/g'dır. Başlangıç pH değerinin ve çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesini etkilediği

belirlenmiştir. Deneysel veriler adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir denge izoterm denkleminin en uygun olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 318 K'de 75,76 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yellow 18 adsorpsiyon kinetiğinin Yalancı II. Mertebeden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Okman (2013) üzüm çekirdeğinden aktif karbon üretimi, kimyasal aktivasyon yöntemi ile alkali tuz (K_2CO_3) ve bazlar (KOH ve NaOH) kullanılarak 600 ve 800 °C sıcaklıklarda gerçekleştirmiştir. Deneysel koşulların (aktivasyon kimyasalının türü, emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı), aktif karbon verimlerine ve yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bütün aktivasyon kimyasallarında, aynı emdirme oranlarında sıcaklık arttıkça aktif karbon verimlerinin düştüğü görülmüştür. Her bir aktivasyon kimyasalı için en düşük aktif karbon verimi 800 °C sıcaklık ve %100 emdirme oranı kullanıldığında elde edilmiştir. K_2CO_3 aktivasyonu ile elde edilen en yüksek özgül yüzey alanı 800 °C sıcaklıkta %50 emdirme oranında yapılan aktif karbonda 1238,4 m²/g olarak bulunmuştur. KOH aktivasyonu ile gözlenen en yüksek özgül yüzey alanı ise 800 °C sıcaklıkta %25 emdirme oranında elde edilen aktif karbonda 1222,1 m²/g olarak bulunmuştur. K_2CO_3 ve KOH'in aksine, NaOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, %25'ten %100'e kadar olan emdirme oranlarında oldukça düşük gözlenmiştir. NaOH aktivasyonu ile elde edilen en yüksek yüzey alanı %200 emdirme oranı ve 800 °C sıcaklıkta 455,8 m²/g olarak bulunmuştur. Elde edilen aktif karbonların oldukça mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

BÖLÜM 7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Materyal

7.1.1. Pirinanın temini ve hazırlanması

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan zeytinyağı fabrikası katı atığı (pirina), Manisa'da faaliyet gösteren Hisar Zeytincilik Gıda Malları San. Tic. ve Ltd. Şirketi'nden temin edilmiştir. Pirina kurutularak öğütülmüş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere laboratuvarında uygun bir şekilde muhafaza edilmiştir.

7.1.2. Pestisitlerin temini ve özellikleri

2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) ve Metribuzin pestisitleri Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. IUPAC'a göre 2,4-D pestisitinin kapalı formülü $C_8H_6Cl_2O_3$ 'dür. Molekül ağırlığı 221 g/mol'dür. Erime noktası 140,5 °C'dir. IUPAC'a göre Metribuzin pestisitinin ise kapalı formülü $C_8H_{14}N_4OS$ 'dir. Karakteristik kokulu beyaz renkli kristal şeklindedir. Molekül ağırlığı 214,3 g/mol'dür. Erime noktası 126,2 °C'dir.

7.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışmaların farklı aşamalarında Merck marka çinko klorür ($ZnCl_2$), hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kimyasalları kullanılmıştır.

7.1.4. Kullanılan cihazlar

Çalışma kapsamında, hammadde ve aktif karbonu kurutmak için ELEKTROMAG-M420 marka etüv, tartımlar için AND-GR-300 marka hassas terazi, karıştırma ve ısıtma işlemleri için WISE STIR-MSH 20A marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, karbonizasyon işlemleri için PROTHERM PTF-12 marka borusal fırın, öğütme işlemleri için WARING marka blender, pH değerlerini ayarlamak ve kontrol etmek için METTLER-TOLEDO S220 marka pH metre, süzme işlemleri için WHATMAN No:4 (125 mm) filtre kâğıtları, adsorpsiyon işlemleri için GFL-1083 marka su banyosu ve absorbans değerlerini ölçmek için SHIMADZU UV-Vis 1240 spektrofotometre kullanılmıştır.

7.2.Pirinanın Kimyasal Aktivasyonu

7.2.1 Kimyasal emdirme

Zeytin fabrikası katı atığı piridan kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretiminde kimyasal emdirme aşamasında çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmaları (Angın, 2014a; Gánán Gómez ve ark., 2005; Gündüzoğlu, 2008; Güneş, 2016) göz önünde bulundurularak aktif karbon üretiminde 3:1 $ZnCl_2$ /hammadde kimyasal emdirme oranı seçilmiştir. Buna göre, 60 gram $ZnCl_2$ 250 mL damıtık su içinde eritilmiş ve daha sonra 20 gr pirina $ZnCl_2$ çözeltisi ile karıştırılmış ve yaklaşık 80 °C'de 24 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal maddenin pirina üzerine emdirilmesi sağlanmıştır. Kimyasal emdirme işlemi gerçekleştirilen numune, vakumlu pompa ile filtre kâğıtlarından süzölmüş ve süzölen numune etüvde 105 ± 3 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

7.2.2. Karbonizasyon

Kimyasal emdirilen numuneler porselen krozelere tartılarak (10 ± 2 g) karbonizasyon işlemi için borusal fırına yerleştirilmiştir. İnert ortam ve sürükleyici bir etki sağlaması amacıyla yaklaşık 200-300 cm^3/dk akış hızında azot gazı (N_2)

kullanılmıştır. Numuneler, 500; 600; 700; 800 ve 900 °C sıcaklıklarda karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemleri 5 °C/dk ısıtma hızında ve 2 saat alıkonma süresinde gerçekleştirilmiştir.

Öngörülen karbonizasyon süresinin sonunda reaktör soğumaya bırakılmış ve soğuma işlemleri boyunca sistemden azot gazı geçişi devam etmiştir. Fırından alınan numuneler cam bir behere konulup üzerine 1 N HCl asit çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda yaklaşık 90 °C sıcaklıkta 1 saat kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra aktif karbon numuneleri önce sıcak su daha sonra soğuk su ile pH değeri 6-7 olana kadar yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işlemi sonrasında aktif karbonlar etüvde 105±3 °C’de 24 saat kurutularak kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerini ayırt etmek için örnekler emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarına göre kodlanmıştır. Karbonizasyon işlemine tabi tutulan pirininin ağırlığı ile yıkandıktan sonra kurutmaya bırakılan aktif karbon miktarı esas alınarak aktif karbon verimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = \frac{\text{Elde edilmiş aktif karbon miktarı}}{\text{Emdirilme sonrası hammadde miktarı}} \times 100 \quad (7.1)$$

7.3. Hammadde ve aktif karbonların karakterizasyonu

7.3.1. Nem tayini

Hammadde için ISO R 771 ve aktif karbonlar için ASTM D 2867 standartlarına göre nem tayini gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin önceden sabit tartıma getirilmiş olan krozelere 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g numune alınarak 103±2 °C’ye getirilmiş etüvde 2 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkan numuneler desikatörde soğutulup tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark 0,0001 gram olana kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Nem miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla örneğin ağırlık yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \quad (7.2)$$

g_1 :Örneğin ilk ağırlığı (g)

g_2 :Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

7.3.2. Kül tayini

Hammadde için ISO R 749 ve aktif karbonlar için ASTM D 2866 standartlarına göre kül tayini gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin kül içeriğini tayin etmek için örneklerden 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 2 gram numune sabit tartıma getirilmiş porselen kroze alınarak, kül fırınında 600 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Örneğin kül içeriği aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (7.3)$$

g_1 : Kül miktarı (g)

g_2 : Örneğin başlangıçtaki miktarı (g)

7.3.3. Uçucu madde tayini

Hammadde için ASTM E 872 ve aktif karbonlar için ASTM D 5832 standartlarına göre uçucu madde tayini gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin uçucu madde tayini için sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 gram numune tartılmıştır. Kroze kapağı kapatılıp örneğin yanmamasına dikkat edilerek 950±20 °C’deki fırında 7 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda fırından çıkarılan örnek desikatörde soğutularak tartılmıştır. Örneklerdeki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\%U\cucucu\ Madde\ Miktarı = \left[\left(\frac{g_1 - g_2}{g_2} \right) \times 100 \right] - M \quad (7.4)$$

g_1 : Numunenin ilk miktarı (g)

g_2 : Numunenin fırında kurutulmasından sonraki miktarı (g)

M: Kullanılan numunenin nem yüzdesi

7.3.4. Sabit karbon tayini

Uçucu madde, kül ve sabit karbon madde miktarı toplamını kuru temelde 100 kabul ederek, sabit karbon miktarı belirlenmiştir.

$$\%Sabit\ Karbon = 100 - (\%Kül + \%U\cucucu\ Madde) \quad (7.5)$$

7.3.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi

Hammaddenin ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanını ve gözenek boyutunu belirlemek amacıyla yapılan BET Yüzey Alanı Analizi, Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Micromeritics-TriStar II-Surface Area and Porosity cihazında yaptırılmıştır.

7.3.6. FTIR analizi

Hammaddenin ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin Yüzey fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR (Fourier Transform Infrared Spectra) analizi, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde SHIMADZU IR Prestige 21 cihazında yaptırılmıştır.

7.3.7. Taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (SEM)

Hammaddenin ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM görüntüleri

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda JEOL-JSM-6060 LV Taramalı Elektron Mikroskobu cihazında yaptırılmıştır.

7.3.8. Elementel analiz

Hammaddenin ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbon örneklerinin azot, karbon, hidrojen, kükürt miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde LECO CHNS-932 cihazıyla yapılmıştır. Bütün örneklerdeki oksijen içeriği ise yüzde farktan hesaplanmıştır.

7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

7.4.1. Pestisitlerin dalga boyunun tespiti

Çalışmada ilk olarak farklı derişimlerde hazırlanan 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) ve Metribuzin pestisit çözeltilerinin dalga boyları spektrofotometrede tespit edilmiştir.

7.4.2. Pestisit çözeltilerinin hazırlanması

2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) ve Metribuzin pestisitlerinin 1000 ppm'lik stok çözeltilerini hazırlamak için 1g hassas terazide tartılmış daha sonra bir miktar suda çözündürülüp madde kaybı olmayacak şekilde 1 L'lik balon jöjeye aktarılmış ve çizgisine kadar saf su eklenmiştir. Tüm deneylerde bu stok çözeltiler kullanılmıştır.

7.4.3. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması

2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinden derişimleri 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50 mg/L olan çözeltiler hazırlanmıştır ve tespit edilen

dalga boylarında spektrofotometrede okuma yapılarak elde edilen değerler ile her iki pestisit için çalışma doğruları elde edilmiştir.

7.4.4. Çözeltiden uzaklaştırılan pestisit miktarının hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan pestisit miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$\%Giderim = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7.6)$$

C_0 : Pestisit başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltinin son pestisit konsantrasyonu (mg/L)

Standart Sapma değerleri, Excel 2007 programı kullanılarak hesaplanmıştır.

7.4.5. Aktif karbon miktarının pestisit giderimi üzerine etkisi

Sulu çözeltiden 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin gideriminde adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla 100 ppm derişime sahip 100 ml pestisit çözeltisi kullanılarak farklı aktif karbon miktarlarında (0,1-0,8 g) çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri 25 °C sıcaklıkta, 120 devir/dk çalkalama hızında su banyosunda ve 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda alınan örnekler filtre kağıdından süzülerek spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuş, kalibrasyon grafiği kullanılarak çözeltinin son konsantrasyon değerleri belirlenmiş ve pestisit giderim yüzdeleri hesaplanmıştır.

7.4.6. Başlangıç pH değerinin pestisit giderimi üzerine etkisi

Çözeltinin başlangıç pH değerinin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 100 ppm derişime sahip 100 ml pestisit çözeltisi ve adsorban olarak 0,2 g aktif karbon kullanılmıştır. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisit çözeltisi için pH değerleri 2; 3; 5; 6,22 (orijinal pH); 7; 9 ve 11 olarak seçilmiştir. Metribuzin pestisit çözeltisi için ise pH değerleri 2;

3; 5; 7; 9,20 (orijinal pH); 11 ve 12 olarak seçilmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamaları için 1M ve 10 M HCl çözeltisi ile 1M ve 3M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri 25 °C sıcaklıkta, 120 devir/dk çalkalama hızında su banyosunda ve 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda alınan örnekler filtre kağıdından süzülerek spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuş, kalibrasyon grafiği kullanılarak çözeltinin son konsantrasyon değerleri belirlenmiş ve pestisit giderim yüzdeleri hesaplanmıştır.

7.4.7. Temas süresinin pestisit giderimi üzerine etkisi

Temas süresinin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 100 ppm derişime sahip 100 ml pestisit çözeltisi ve adsorban olarak 0,2 g aktif karbon kullanılmıştır. Her iki pestisit çözeltisi için optimum pH değeri olarak belirlenen kendi orijinal pH değerlerinde (2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisit çözeltisi için 6,2 ve Metribuzin pestisit çözeltisi için ise 9,20) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her iki pestisit için temas süreleri 1-420 dakika aralığında seçilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda ve 120 devir/dk çalkalama hızında su banyosunda gerçekleştirilmiş ve süre sonunda alınan örnekler filtre kağıdından süzülerek spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuştur. Kalibrasyon grafiği kullanılarak çözeltinin son konsantrasyon değerleri belirlenmiştir.

25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıklarında farklı temas sürelerinde elde edilen verilerle 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisit çözeltilerinin adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon modelleri uygulanmıştır. Ayrıca kinetik modelleri için standart sapma değerleri Excel 2007'de hesaplanmıştır.

Yalancı I. Mertebe kinetik modeli denklemi:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_{e,h} - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (7.7)$$

Farklı çözeltiler sıcaklıklarında t'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafikleri çizilmiştir. $q_{e,h}$ ve k_1 değerleri hesaplanmıştır.

Yalancı II. Mertebe kinetik modeli denklemi:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,h}} + \frac{1}{q_{e,h}} t \quad (7.8)$$

Farklı çözeltiler sıcaklıklarında t ye karşı t/q_t grafikleri çizilmiştir. q_e ve k_2 değerleri hesaplanmıştır.

Partikül İçi Difüzyon kinetik modeli denklemi:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (7.9)$$

Farklı çözeltiler sıcaklıklarında $t^{1/2}$ ye karşı q_t grafikleri çizilmiştir. C ve k_p değerleri hesaplanmıştır.

7.4.8. Başlangıç derişiminin pestisit giderimi üzerine etkisi

Başlangıç derişiminin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, farklı başlangıç derişimlerine (50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L) sahip çözeltiler kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde 100 ml pestisit çözeltisi, adsorban olarak 0,2 g aktif karbon kullanılmış ve her iki pestisit için de optimum pH değeri olarak belirlenen kendi orijinal pH değerlerinde (2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisit çözeltisi için 6,2 ve Metribuzin pestisit çözeltisi için ise 9,20) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda, 120 devir/dk çalkalama hızında su banyosunda ve 24 saat boyunca yapılmış ve süre sonunda alınan örnekler filtre kağıdından süzülerek spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuştur. Kalibrasyon grafiği kullanılarak çözeltilerin son konsantrasyon değerleri belirlenmiştir.

Çözelti sıcaklığı 25, 35 ve 45 °C 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisit çözeltilerinin adsorpsiyonu için uygun izoterm modelini belirlemek için farklı başlangıç derişimlerinde hazırlanan pestisit çözeltileri ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış ve standart sapma değerleri için hesaplamalarda Excel 2007 kullanılmıştır.

Langmuir izoterm denklemi:

$$C_e/q_e = C_e/Q_0 + 1/Q_0 * K_L \quad (7.10)$$

Farklı çözelti sıcaklıklarında C_e ye karşı C_e/q_e grafikleri çizilmiştir. Q_0 ve K_L değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca elde edilen K_L değerlerinden Denklem 7.11'den yararlanarak boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değerleri hesaplanmıştır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (7.11)$$

Freundlich izoterm denklemi:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7.12)$$

Farklı çözelti sıcaklıklarında $\log C_e$ ye karşı $\log q_e$ grafikleri çizilmiştir. K_F ve n değerleri hesaplanmıştır.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm denklemi:

$$\ln q_e = \ln q_m - B\varepsilon^2 \quad (7.13)$$

Farklı çözelti sıcaklıklarında ε^2 ye karşı $\ln q_e$ grafikleri çizilmiştir. B ve q_m değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca elde edilen B değerleri ile Denklem 7.15 kullanılarak serbest adsorplama enerji (E) değerleri hesaplanmıştır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (7.14)$$

7.5. Termodinamik Parametreler

Pirinadan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbon ile pestisit adsorpsiyonu için tepkime entalpisi (ΔH°), tepkime entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG°) termodinamik parametrelerin belirlenmesinde her iki pestisit için de optimum pH değeri olarak belirlenen kendi orijinal pH değerlerinde (2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisit çözeltisi için 6,2 ve Metribuzin pestisit çözeltisi için ise 9,20), 100 ppm pestisit konsantrasyonuna sahip 100 ml pestisit çözeltisi ve 0,2 g aktif karbon miktarı ile 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılmıştır.

Termodinamik parametrelere ait denklemler aşağıda verilmiştir:

$$K = q_e/C_e \quad (7.15)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7.16)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (7.17)$$

BÖLÜM 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddenin ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Daha sonra 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerin adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları verilmiştir.

8.1. Hammaddenin Karakterizasyonu

Aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılan pirinanın karakterizasyonu amacıyla, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı belirlenmiş, elementel analizi, yüzey alanı analizi ile Fourier Transform Infrared (FTIR) analizi gerçekleştirilmiş, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.1.-8.2.'de ve Şekil 8.1.-8.2.'de verilmiştir.

Tablo 8.1. Pirinanın karakterizasyon analiz sonuçları

Özellikler	Hammadde (Kütlece %)
Nem içeriği	4,66
Uçucu madde	76,08
Kül	3,56
Sabit karbon	20,36
BET yüzey alanı (m ² /g)	Belirlenemedi

Tablo 8.1.'e göre pirinanın nem içeriği %4,66; kül içeriği %3,56 ve uçucu madde içeriği beklendiği gibi %76,08 olarak bulunmuştur. Sabit karbon içeriği ise kuru temelde %20,36 olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerin yapılan literatür araştırmalarındaki değerlere yakın olduğu görülmektedir (Kurtuluş, 2003; Doymaz

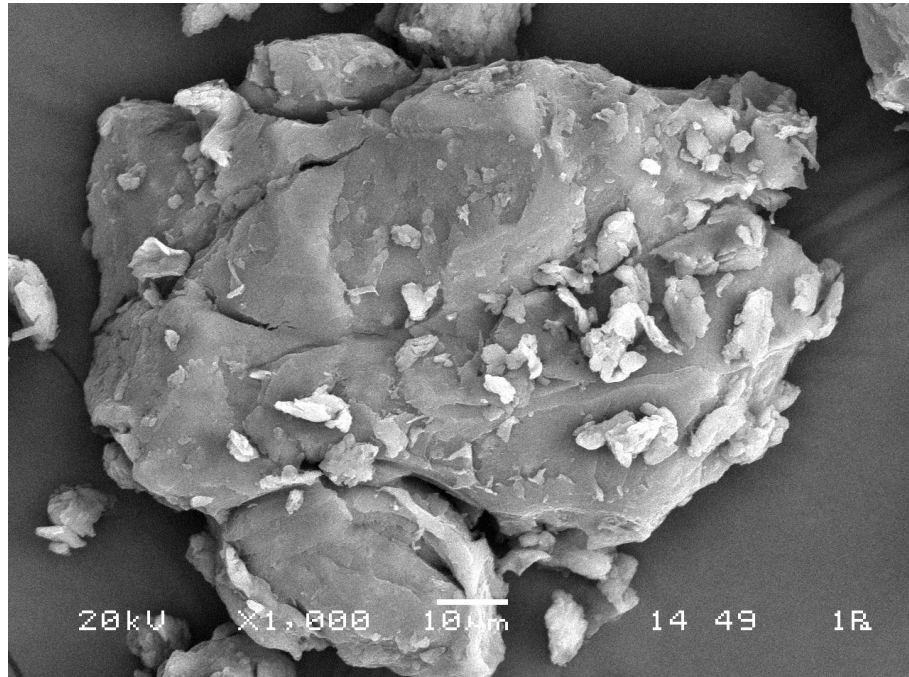
ve ark., 2004; Özveren ve ark., 2012). Ayrıca, nem ve kül içeriğinin düşük değerleri aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğunu göstermektedir (Stavropoulos ve Zabaniotou, 2005).

Tablo 8.2. Pirinanın elementel analiz sonuçları

Element	Hammadde (Kütlece %)
Karbon (C)	49,55
Hidrojen (H)	6,55
Azot (N)	0,38
Oksijen (O)	43,52
Kükürt (S)	t.e.*

* t.e.:tespit edilemedi

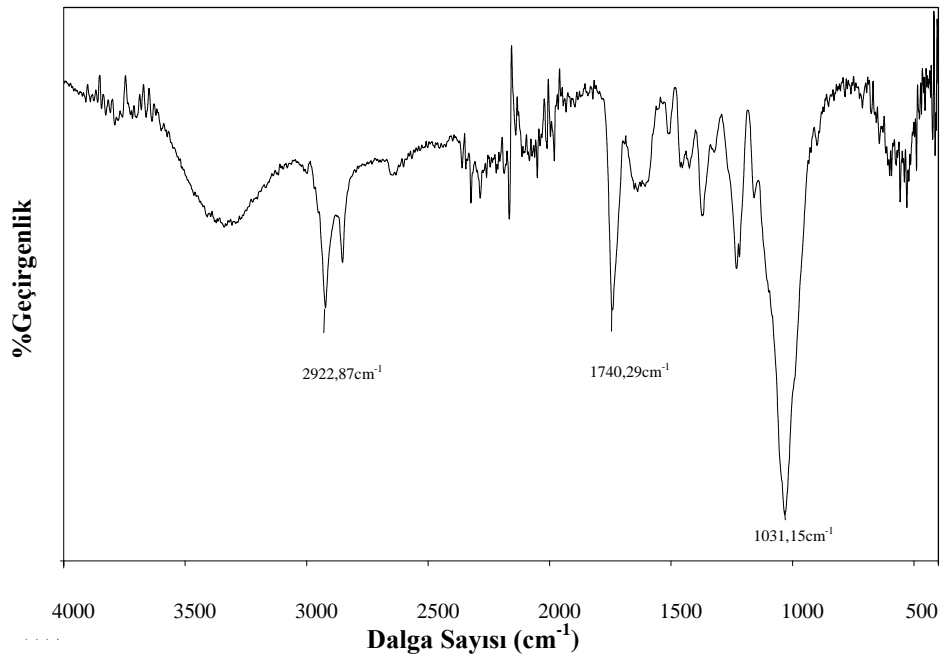
Tablo 8.2 'de pirinanın kütlece karbon miktarı %49,55, hidrojen miktarı %6,55, azot miktarı %0,38 ve oksijen miktarı %43,52 olduğu ve pirinada kükürt tespit edilmediği görülmektedir. Pirinada kükürtün tespit edilmemesi aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğunu göstermektedir (Stavropoulos ve Zabaniotou, 2005).



Şekil 8.1. Pirina taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

Şekil 8.1.'de aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılan pirinanın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü (x1000 boyutunda) verilmiştir. Pirinanın SEM görüntüsüne bakıldığında gözenekli bir yapının olmadığı görülmektedir. BET yüzey alanının tespit edilememesi de bu sonucu desteklemektedir.

Aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılan pirinanın yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrum analiz sonucu Şekil 8.2.'de verilmiştir.



Şekil 8.2. Pirinanın FTIR spektrumu

Pirinanın FTIR Spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 3000-3500 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pik O-H gerilme titreşimini göstermektedir (Altıntığ ve Kirkil, 2016; Şensöz ve Angın, 2008). 2922,87 cm^{-1} 'de gözlenen çift pik ise simetrik ya da asimetrik alifatik -CH, -CH₂ veya -CH₃ gerilme titreşimini ifade etmektedir (Angın, 2014b; Inyang ve ark., 2010). 1740,29 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik ise karbonil ve karboksil gruplarının varlığını göstermektedir (Serrano ve ark., 1996; Şensöz ve Angın, 2008). 1031,15 cm^{-1} civarında olan bant, C-O gerilmesi ve O-H deformasyon

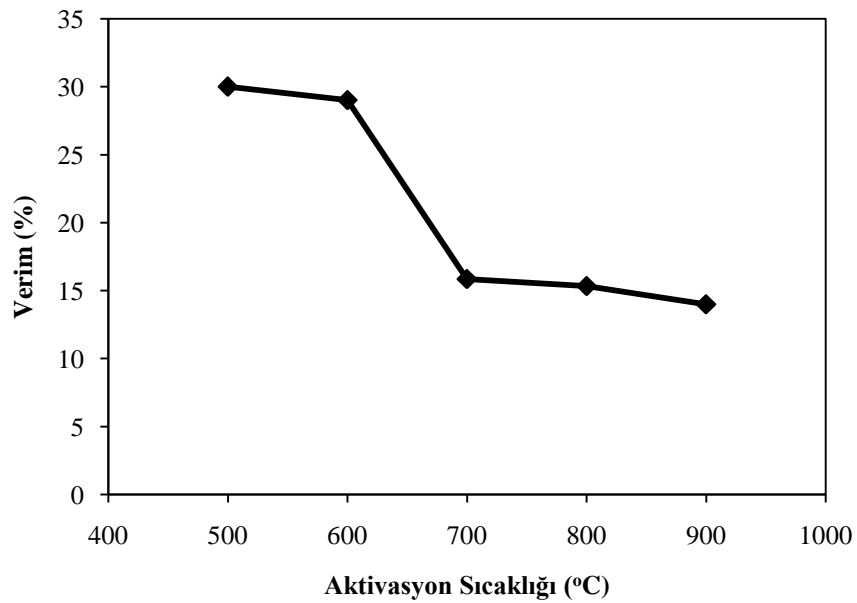
titreşimleri gösteren birincil, ikincil ve üçüncül alkoller, fenoller, eterler ve esterlerin varlığına bağlı olarak meydana gelmiştir (Sahu ve ark., 2010; Hossain ve ark., 2011).

8.2. Aktif Karbon Verimi

Zeytin fabrikası katı atığı olan pirinadan 3:1 ($ZnCl_2$:pirina) kimyasal emdirme oranında farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların verim değerleri Tablo 8.3.'te; verim değerlerinin grafik gösterimi ise Şekil 8.3.'de verilmiştir.

Tablo 8.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon verimleri

Aktivasyon Sıcaklıkları (°C)	500	600	700	800	900
Aktif Karbon Verimi (%)	29,99	29,02	15,85	15,33	14,00



Şekil 8.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon verimleri

Tablo 8.3. ve Şekil 8.3.'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça aktif karbon verimi düşmüştür. Aktivasyon sırasında sıcaklık artışı ile birlikte uçucu madde kaybı da arttığı için buna bağlı olarak aktif karbon veriminde azalma gözlenmiştir (Karacan ve Karacan, 2014; Sayın ve ark., 2016).

8.3. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu

Pirinadan 3:1(ZnCl₂:pirina) kimyasal emdirme oranında farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu amacıyla, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları belirlenmiş, elementel analizi, yüzey alanı analizi ile Fourier Transform Infrared (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiş, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.4. ve 8.5'te verilmiştir. Aktif karbonların farklı sıcaklıklardaki elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları ise Şekil 8.3. ve 8.4.'de verilmiştir.

Tablo 8.4. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yakın analiz sonuçları

Özellikler (%)	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)				
	500	600	700	800	900
Nem içeriği	3,21	2,92	2,29	2,24	1,99
Kül	0,17	0,18	0,22	0,25	0,22
Uçucu madde	40,74	35,58	33,40	26,69	23,53
Sabit karbon	59,10	64,21	66,35	73,10	76,47

Tablo 8.4. incelendiğinde, 500-900 °C sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların nem içeriğinin %3,21-1,99 aralığında olduğu ve sıcaklık artışı ile azaldığı görülmektedir. Aktif karbonların kül içeriğinin ise %0,17-0,25 aralığında olduğu görülmektedir. Karbonizasyon işlemi boyunca pirinadan uçucu bileşenlerin uzaklaşması kül miktarının karbonizasyon ürünü içerisindeki ağırlık kesrini artırmaktadır (Sayın ve ark., 2016). Sıcaklık artışıyla aktif karbonlardaki uçucu madde içeriğinde %40,74'den %23,53'e kadar azaldığı görülmektedir. Nitekim sıcaklık artışı karbonun gazlaşması sonucu uçucu madde çıkışının hızlanmasına neden olur (Karacan ve Karacan, 2014). Sabit karbon miktarı sıcaklık artışıyla %59,10'dan %76,47'e yükselmiştir. Sıcaklık arttıkça karbon dışındaki elementler (H, N, O ve S) ile uçucu moleküllerin ayrılması mümkün olmakta ve geriye karbon içeriği daha yüksek ürün kalmaktadır (Güngör, 2013). Aktif karbon için elde edilen

uçucu madde ve sabit karbon değerleri hammadde için elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında, beklenildiği gibi uçucu madde miktarının %76,08'den yaklaşık %27'ye düştüğü; sabit karbon miktarının ise %20,36'dan yaklaşık %73 değerine yükseldiği gözlenmiştir (Angın, 2014b).

Tablo 8.5. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Element (%)	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)				
	500	600	700	800	900
Karbon (C)	80,81	81,26	85,20	87,92	85,05
Hidrojen (H)	2,09	1,69	1,31	1,14	0,75
Azot (N)	0,18	0,38	0,41	0,54	0,24
Oksijen (O)	16,92	16,67	13,08	10,4	13,96
Kükürt (S)	t.e.*	t.e.*	t.e.*	t.e.*	t.e.*

*t.e.: tespit edilmedi

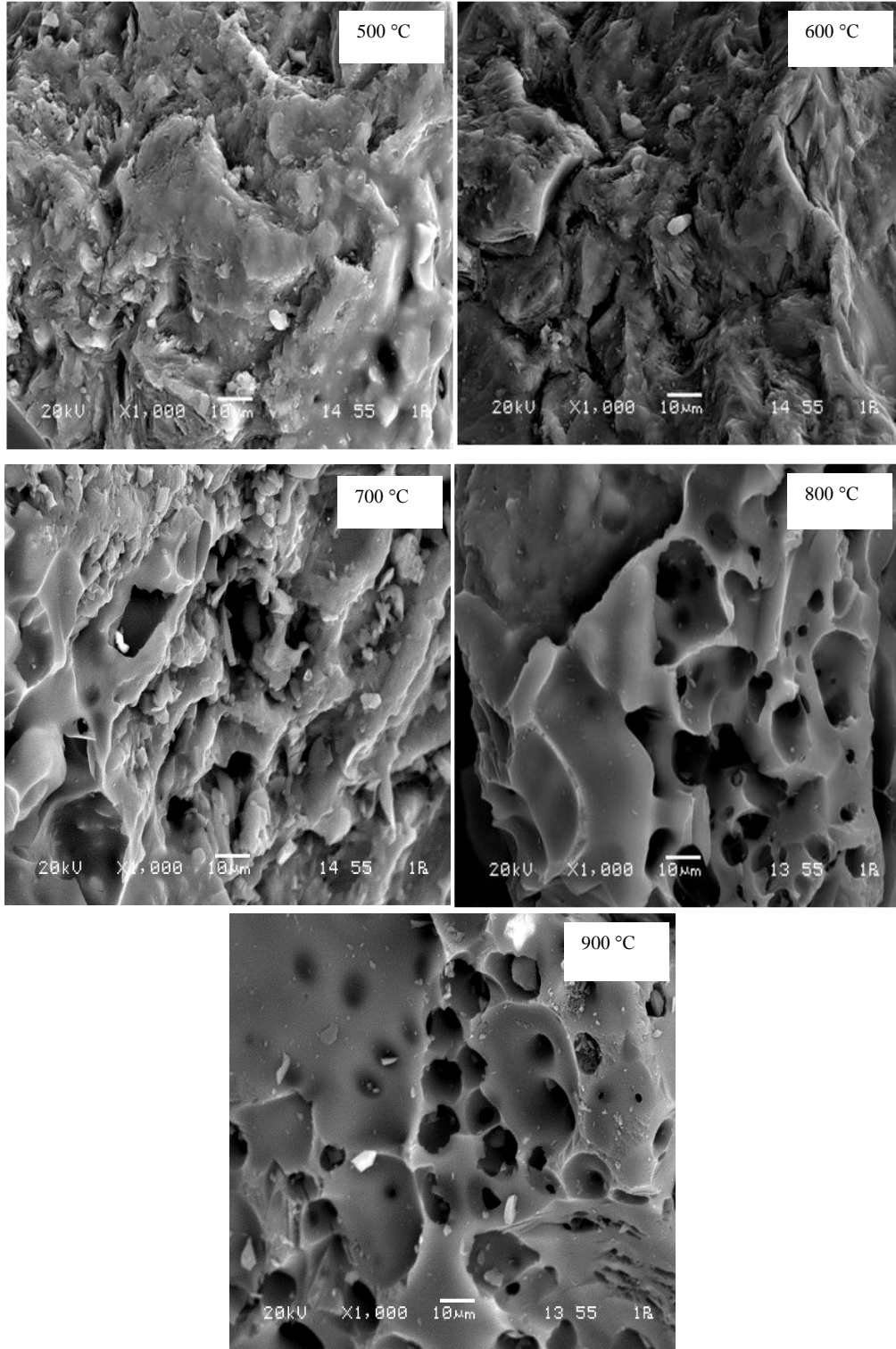
Tablo 8.5.'te 500-900 °C sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların karbon içeriğinin %80,81-%87,92 aralığında olduğu genel olarak sıcaklıkla artışı görülmektedir. Aktif karbonların hidrojen içeriğinin ise sıcaklık artışıyla %2,09'dan %0,75'e düştüğü görülmektedir. Aktif karbonlardaki azot içeriği %018-%0,54 aralığında oksijen içeriğinin ise %16,92-%10,4 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan çinko klorür kimyasalı ve N₂ ortamında yapılan karbonizasyon işleminde oksijen ve hidrojen içeriği yüksek olan bileşenler önemli ölçüde ortamdan uzaklaştığı için aktif karbonların pirinaya göre karbon içeriği daha yüksektir. Bu elementlerin giderilmesi ile karbon içeriğindeki bu önemli artış aktif karbonun aktivitesinin ve yüzey alanının da gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Özdemir, 2013).

Tablo 8.6. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yüzey analizleri

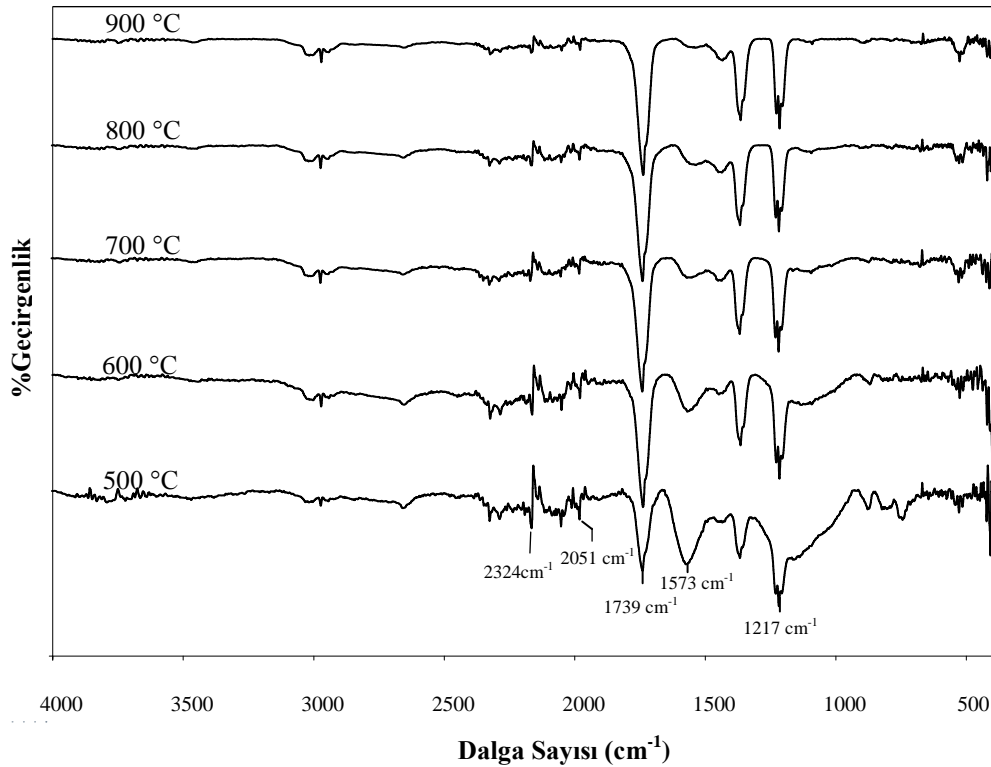
Yüzey Özellikleri	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)				
	500	600	700	800	900
BET yüzey alanı (m ² /g)	837,38	850,94	1370,12	1418	1392,10
Mikrogözenek alanı (m ² /g)	733,16	742,38	985,02	1025	999,64
Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,359	0,370	0,398	0,410	0,402
Mikrogözenek hacmi (cm ³ /g)	0,177	0,185	0,185	0,197	0,194
Ortalama gözenek çapı (nm)	1,73	1,76	1,16	1,16	1,18

Aktif karbon üretiminde aktivasyon sıcaklığı aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek yapısını belirleyen önemli proses parametrelerinden biridir. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların Tablo 8.4.'te verilen yüzey özellikleri incelendiğinde, aktif karbon için en önemli özelliklerden biri olan BET yüzey alanı değerlerinin 500 °C sıcaklıkta 837,38 m²/g değerinden 800 °C sıcaklıkta 1418 m²/g değerine yükseldiği, 900 °C değerinde ise 1392 m²/g değerine düştüğü gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta (900 °C) yüzey alanı değerindeki azalma, uçucu maddelerin II.reaksiyonlarından ve karbon yapısında oluşan büzölmelerden kaynaklanmaktadır (Chandra ve ark., 2009; Angın, 2014b). Elde edilen aktif karbonlar için en yüksek yüzey alanına 800 °C aktivasyon sıcaklığında 1418 m²/g değeri ile ulaşılmıştır.

Sıcaklığın gözenek boyutu üzerinde etkisinin SEM görüntüsüyle belirlenmiş ve sıcaklıkla paralel olarak gözenek boyutunun arttığı Şekil 8.4.'te görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemi, hammaddenin lifli yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Bu bozunma sırasında lifli yapıda bulunan uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla gözenekler açılmaktadır. Bunun dışında karbonizasyondan sonra yapılan yıkama işlemini de gözenekliliğin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Karbon yüzeyinde kalan kimyasal maddeler gözenekleri kapamaktadır. Yıkama işlemi ile bu kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmakta ve bu girintili çıkıntılı yüzeylerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır (Uzun, 2008).



Şekil 8.4. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri



Şekil 8.5. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR analizleri

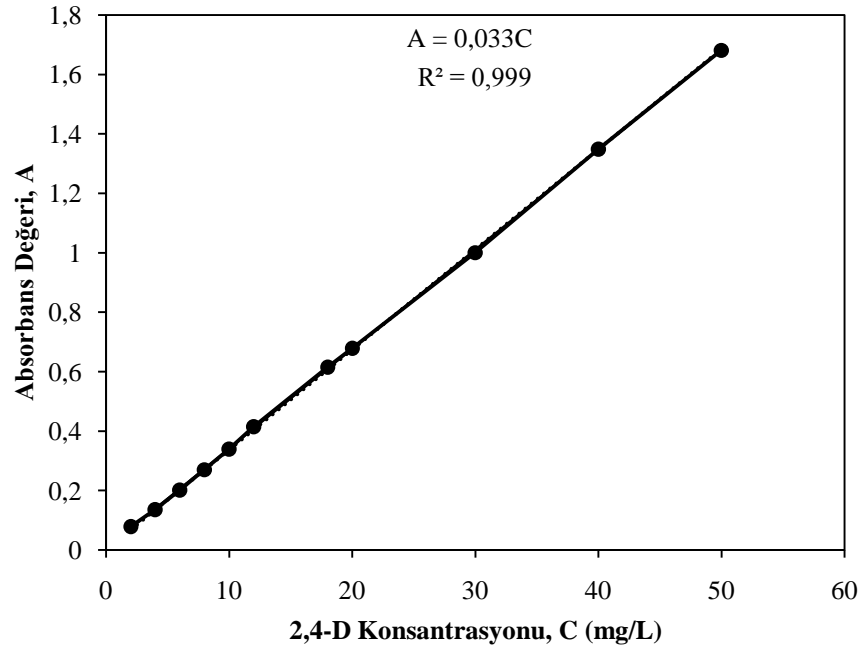
Pirinin kimyasal aktivasyonu ile farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen FTIR spektrumları Şekil 8.5.'te verilmiştir. Aktif karbonlar için elde edilen FTIR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde birbirine benzer spektrumlar olduğu görülmüştür. Hammadde de (pirina) 3000-3500 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen O-H gerilme titreşimlerinin ve 2923,87 cm^{-1} 'de gözlenen alifatik fonksiyonel grupların ısı işlem aşamasında kaybolduğu gözlenmiştir. Aktivasyon işlemi sonrasında sıcaklığın etkisi ile alifatik yapının azaldığı söylenebilir. Yaklaşık 1740 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen karbonil ve karboksil grupları ısı işlem sonrasında elde edilen aktif karbonlarda da varlığını korumuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon numunelerinde 1573 cm^{-1} civarında gözlenen alkan ve aromatik yapıyı temsil eden C=C gerilme titreşimi bantının sıcaklık ile azaldığı ve 900 °C'de ise tamamen kaybolduğu görülmektedir (Inyang ve ark., 2010; Angın, 2013). Aktif karbon numunelerinde, 1217 cm^{-1} civarında olan C-O gerilmesi ve O-H deformasyon titreşimleri gösteren piklerin aktivasyon sıcaklığının etkisi ile hammaddeye oranla

şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, hammaddede bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısının kimyasal aktivasyon işlemi ile bozunması şeklinde açıklanabilir (Sahu ve ark., 2010; Hossain ve ark., 2011).

8.4. 2,4-Diklorofenoksi Asetik Asit (2,4-D) Adsorpsiyon Çalışmaları

8.4.1. 2,4-Diklorofenoksi Asetik Asit (2,4-D) çözeltisi için kalibrasyon grafiği

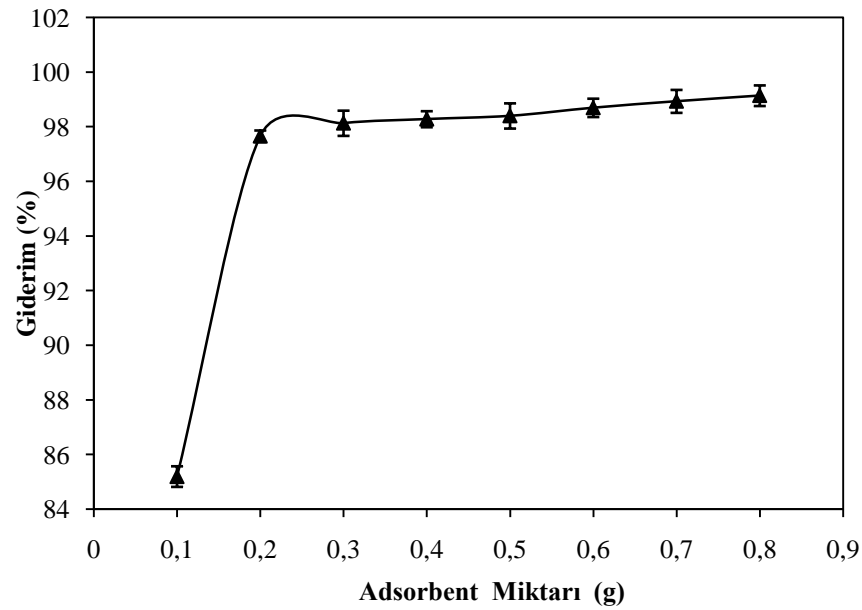
2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) pestisit çözeltisi için spektrofotometrede yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek absorbans değerine 220 nm dalga boyunda ulaşılmıştır. 2,4-D için spektrofotometrede yapılan tüm çalışmalarda bu dalga boyu kullanılmıştır. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) pestisit çözeltisinin 220 nm dalga boyu için kalibrasyon grafiği Şekil 8.6.'da verilmiştir.



Şekil 8.6. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) pestisitinin kalibrasyonu grafiği

8.4.2. Adsorbent miktarının 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi

Adsorbent miktarının 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 8.7.'de verilmiştir.



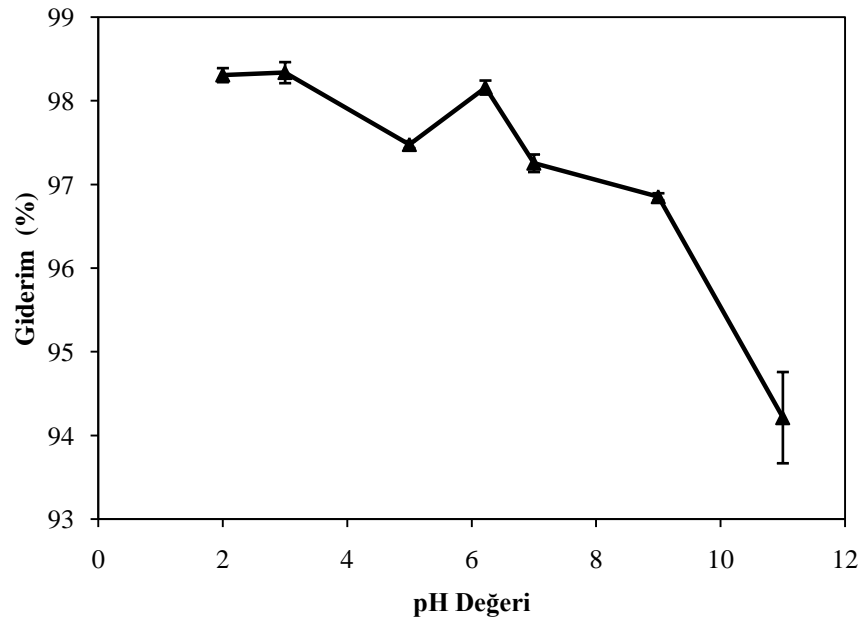
Şekil 8.7. Farklı adsorbent miktarına karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği

Şekil 8.7.'de görüldüğü gibi adsorbent miktarı 0,1 g/100mL'den 0,8 g/100mL'ye artarken, 2,4-D pestisitinin giderimi %85,19'dan %98,14'e yükselmiştir. Bunun nedeni, adsorbent miktarı artarken mevcut adsorpsiyon kısımlarının sayısının ve yüzey alanının artması ve buna bağlı olarak da adsorbe edilen 2,4-D pestisit miktarının artmasıdır (Malik ve ark., 2007). 0,2 g ve üzerindeki adsorbent miktarlarında giderim miktarının hemen hemen sabit kaldığı Şekil 8.7.'de gözlenmiştir. Sabit 2,4-D pestisit konsantrasyonuna karşı aktif karbon miktarının artması adsorbent yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış yüzeylerin oluşmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni ise, yüksek miktardaki aktif karbon taneciklerinin kümeleşmesi sonucu toplam yüzey alanının azalmasıdır (Gündoğdu ve ark., 2012). 0,2 g/100mL aktif karbon miktarı için 2,4-D giderim yüzdesi %97,66 değerini

almıştır. Sonuçlara göre giderim yüzdesi 0,2 g/100mL'den sonrada bir miktar artış göstermiştir. Ancak bu artış ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle bundan sonraki adsorpsiyon çalışmalarında 0,2 g/100mL optimum adsorbent miktarı olarak kullanılmıştır.

8.4.3. Başlangıç pH değerinin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi

Çözelti başlangıç pH değerlerinin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi Şekil 8.8.'de verilmiştir.



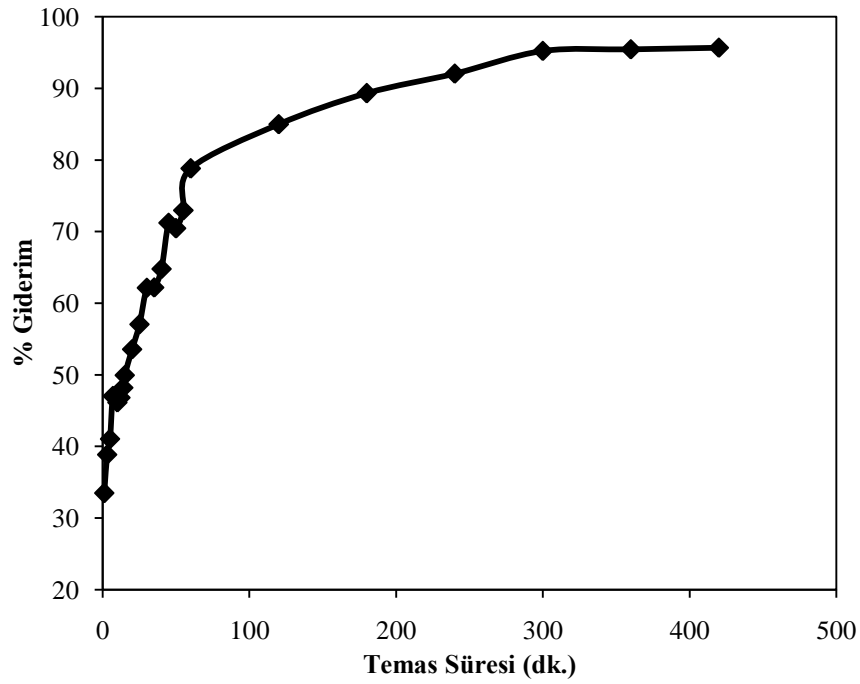
Şekil 8.8. Çözelti pH değerine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği

2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisitinin asidik ortamlarda gideriminin yüksek olduğu bazı ortamlarda ise giderim miktarının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Düşük pH değerleri sistem içerisinde H^+ iyon konsantrasyonunda artışa neden olur ve aktif karbon H^+ iyonlarını adsorbe ederek pozitif yüklü yüzey elde eder. Aktif karbon yüzeyi düşük pH'larda pozitif olarak yüklenirken, anyonik karakter gösteren 2,4-D pestisiti ile pozitif yüklü aktif karbon arasında elektrostatik çekim gücü meydana gelmiştir. 2,4-D'nin en yüksek giderim değeri pH 3'de %98,34 olarak bulunmuştur. 2,4-D sulu çözeltinin orijinal pH değeri olan 6,22 değerinde ise giderim %98,16

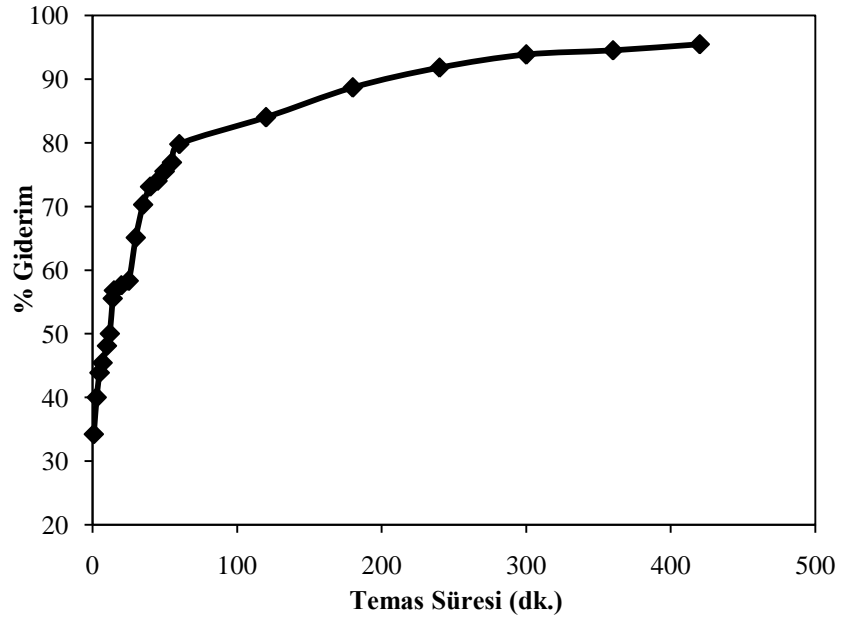
olarak elde edilmiştir. Bu iki giderim değerinin birbirine yakın ve %98 üzerinde olduğu görülmektedir. Bu nedenle çözelti pH'ının sürekli olarak ayarlanmasından oluşabilecek hataları bertaraf etmek amacıyla bundan sonraki deneysel çalışmalar 2,4-D çözeltisinin orijinal pH'ında (6,22 pH) gerçekleştirilmiştir.

8.4.4. Sıcaklık ve temas süresinin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi

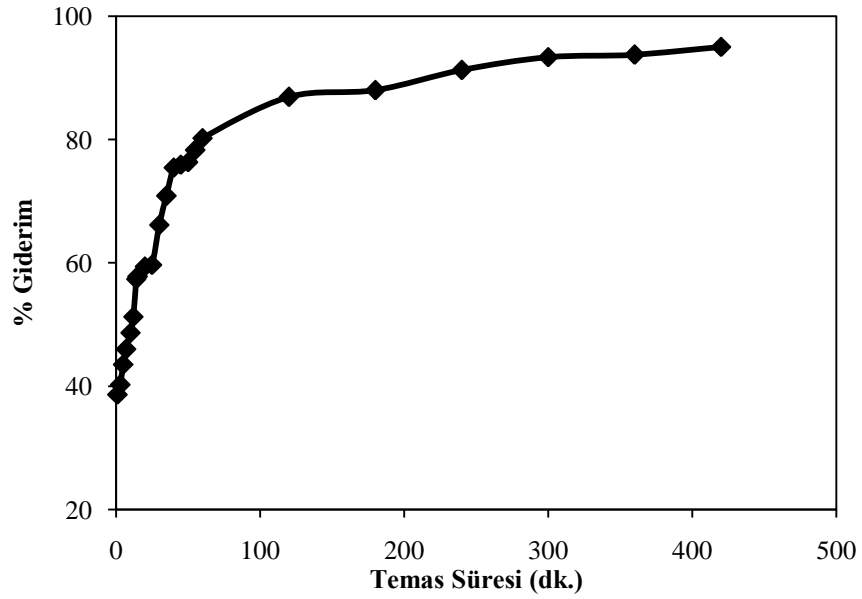
Sulu çözülden 2,4-Diklorofenoksi asetik asit gideriminde sıcaklık ve temas süresinin etkileri 25, 35 ve 45 °C için Şekil 8.9.-8.11.'de verilmiştir.



Şekil 8.9. 25 °C'de temas süresine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği



Şekil 8.10. 35 °C'de temas süresine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği



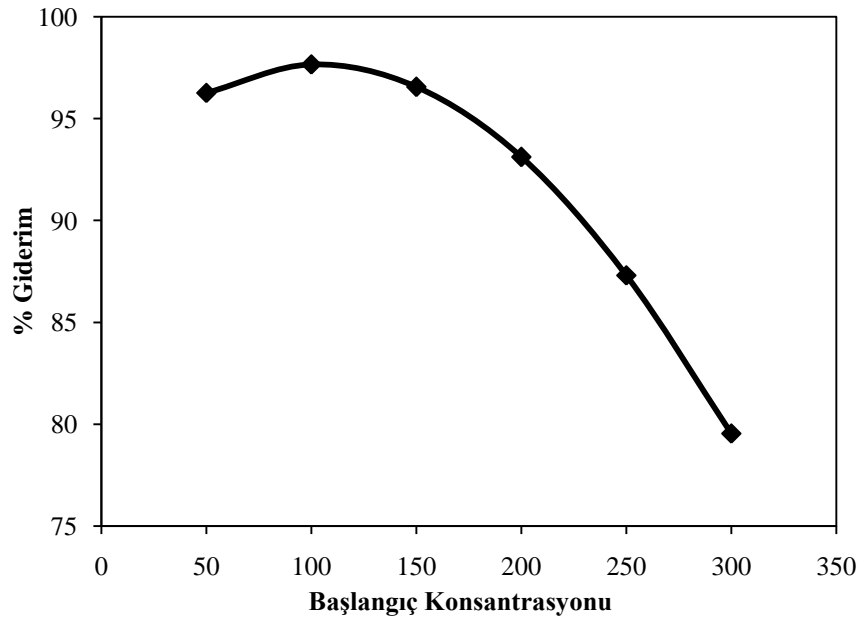
Şekil 8.11. 45 °C'de temas süresine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği

Temas süresinin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisitinin aktif karbona adsorpsiyonunda çalışılan üç çözelti sıcaklığında 1dk'dan 240 dk'ya kadar giderimin sürekli arttığı ve 300 dk'da dengeye geldiği Şekil 8.9.-8.11.'de görülmektedir. 300 dk'dan sonra 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin giderim değerinde oldukça az bir artış olmaktadır. Ancak bu artışın ihmal edilebilir düzeydedir. 300 dk'da çözelti sıcaklığı

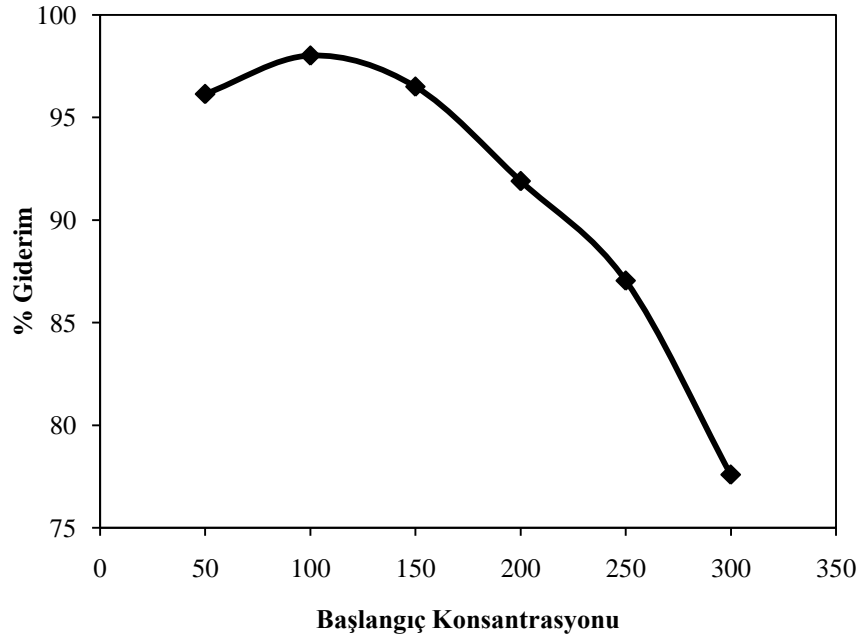
25 °C'den 45 °C'ye artarken 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi %95,19'dan %93,35'e azaldığı görülmüştür.

8.4.5. Başlangıç çözelti derişiminin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi

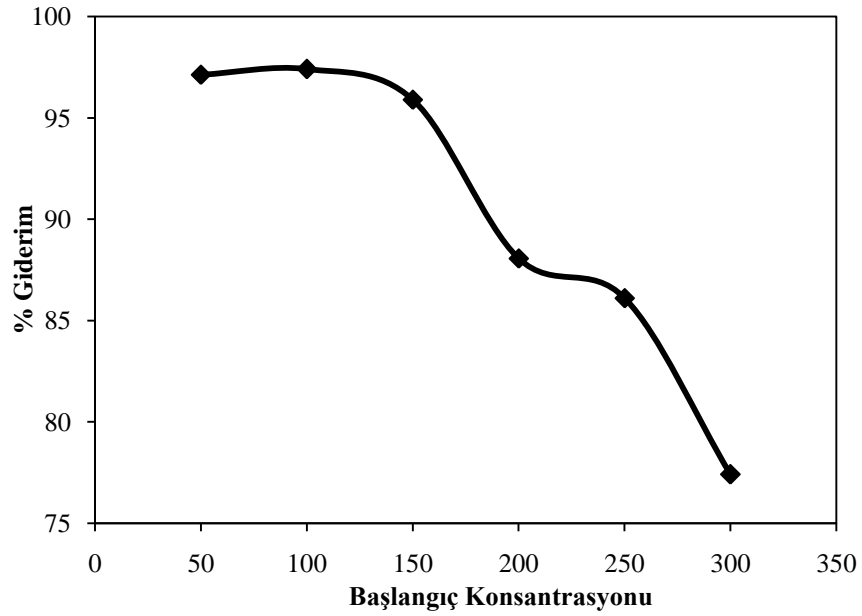
Başlangıç çözelti derişiminin 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi üzerine etkisi 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıkları için sırasıyla Şekil 8.12., Şekil 8.13. ve Şekil 8.14.'te verilmiştir.



Şekil 8.12. 25 °C'de çözelti başlangıç çözelti derişimine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği



Şekil 8.13. 35 °C'de çözelti başlangıç çözelti derişimine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderimi grafiği



Şekil 8.14. 45 °C 'de çözelti başlangıç çözelti derişimine karşı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit giderim grafiği

8.4.6. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonu için izoterm çalışmaları

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon işleminde denge durumunda adsorbe edilen moleküllerin sıvı faz ve katı faz arasında nasıl dağıldığını açıklar (Yang and Qui,

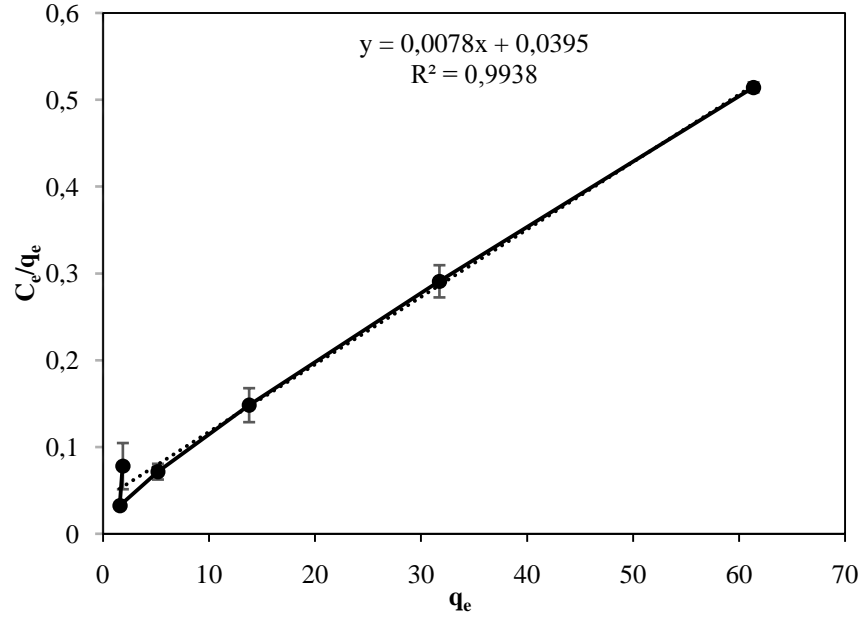
2010). Deneysel verileri farklı izoterm modellerine göre analiz etmek, adsorpsiyon prosesinin tasarımında uygun modelin belirlenmesi açısından önemlidir(Li ve ark., 2013; Lin ve ark., 2013).

Pirinadan elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir.

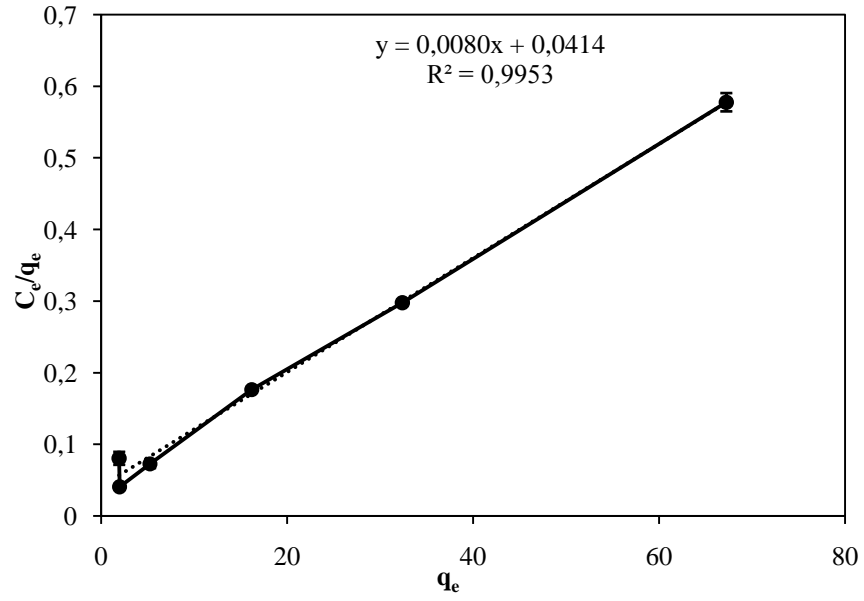
Sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonunda, Langmuir izoterm modeli için 25, 35 ve 45 °C’de elde edilen veriler Tablo 8.7.’de ve grafiksel gösterim Şekil 8.15.-8.17.’de verilmiştir.

Tablo 8.7. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir izoterm verileri

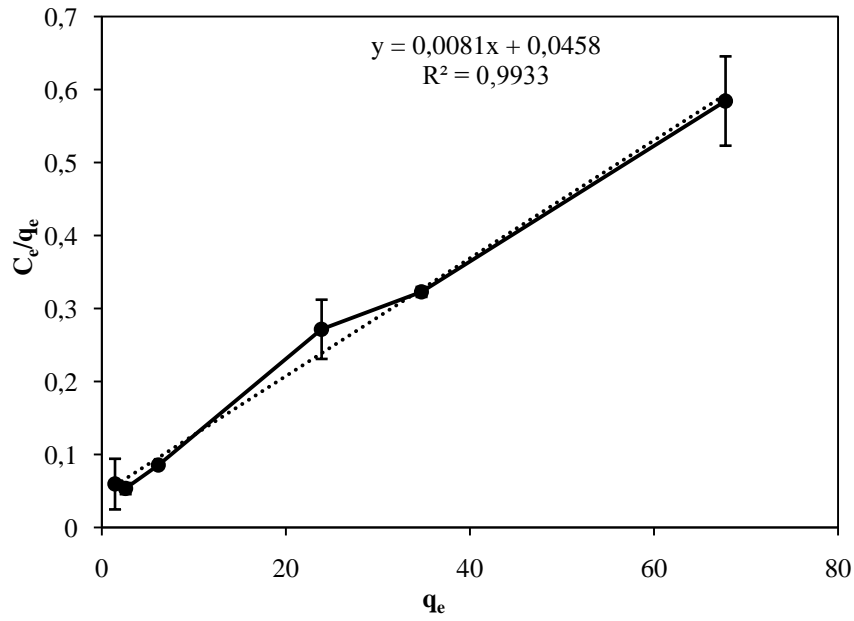
Çözelti Sıcaklığı (°C)	25			35			45			
	C _o	C _e	q _e	Std.S.	C _e	q _e	Std.S.	C _e	q _e	Std.S.
50		1,869	24,065	0,026	1,9288	24,035	0,009	1,439	24,280	0,347
100		1,591	49,204	0,001	1,9829	49,008	0,001	2,599	48,700	0,007
150		5,178	72,411	0,009	5,2522	72,373	0,006	6,157	71,921	0,001
200		13,783	93,108	0,019	16,201	91,891	0,002	23,89	88,056	0,040
250		31,732	109,133	0,018	32,388	108,80	0,003	34,75	107,63	0,006
300		61,365	119,317	0,005	67,225	116,38	0,013	67,77	116,11	0,061



Şekil 8.15. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 8.16. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir izoterm grafiği

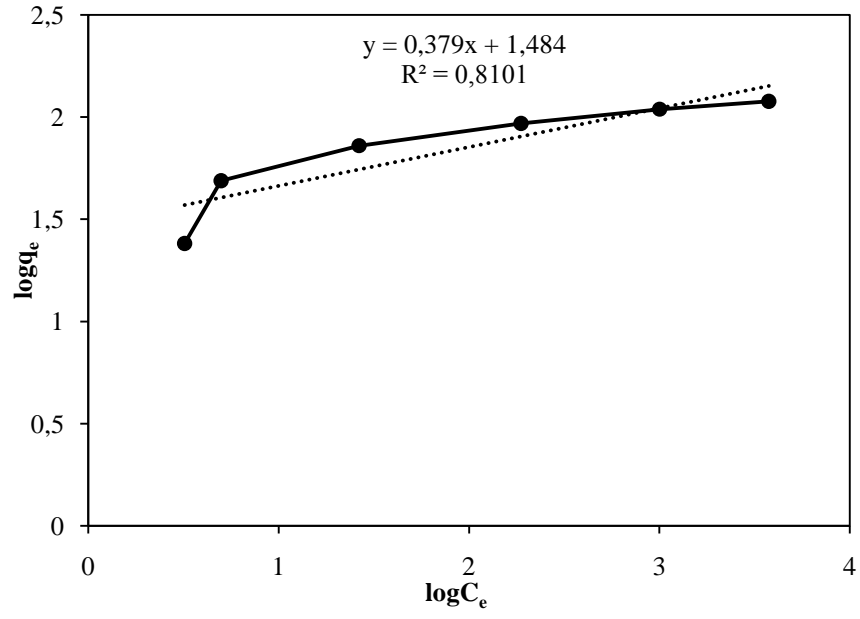


Şekil 8.17. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir izoterm grafiği

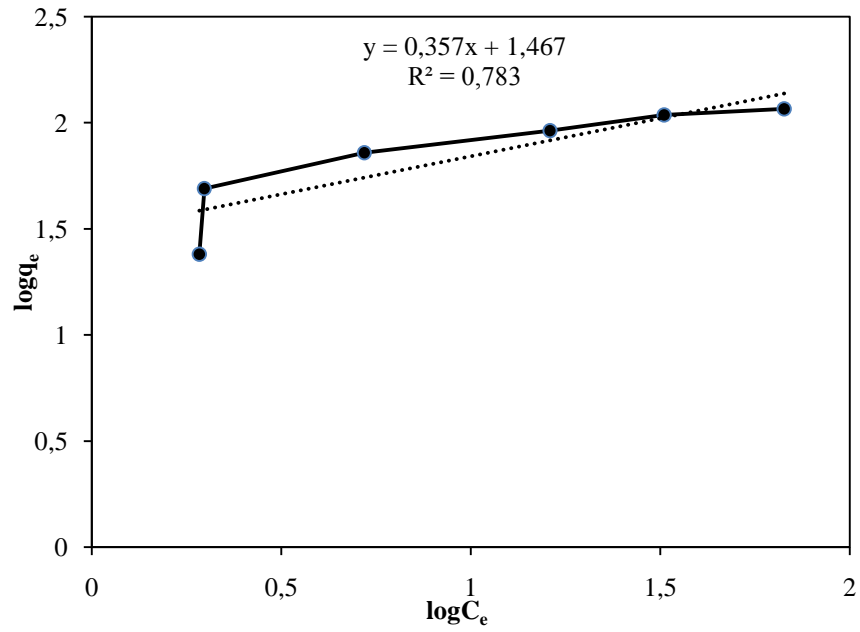
Sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonunda, Freundlich izoterm modeli için 25, 35 ve 45 °C'de elde edilen veriler Tablo 8.8.'de ve grafiksel gösterim Şekil 8.18.-8.20.'de verilmiştir.

Tablo 8.8. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Freundlich izoterm verileri

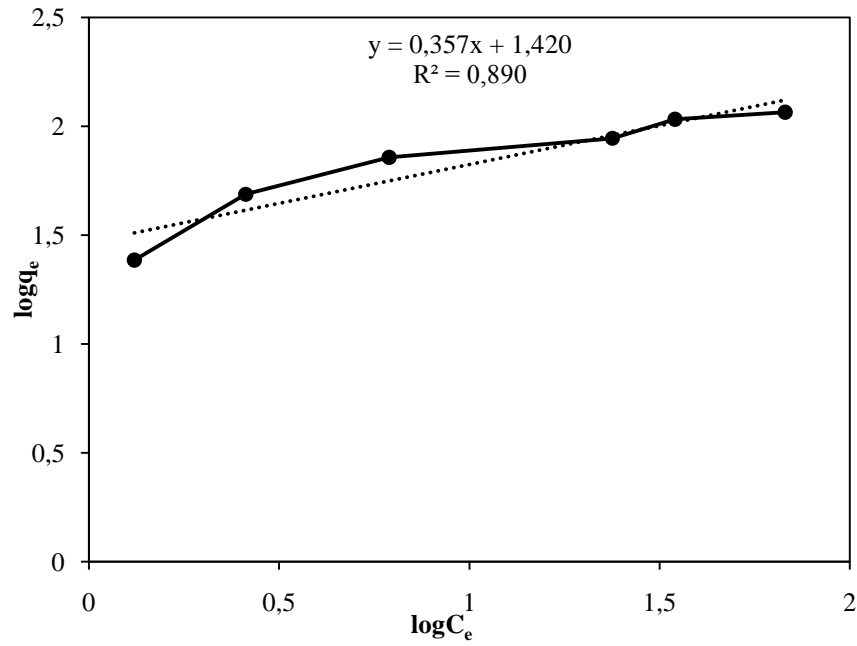
C ₀	Çözelti Sıcaklığı (°C) 25			35			45		
	logq _e	logC _e	Std.S.	logq _e	logC _e	Std.S.	logq _e	logC _e	Std.S.
50	1,381	0,506	0,006	1,381	0,284	0,002	1,385	0,111	0,007
100	1,688	0,698	0,004	1,690	0,297	0,0002	1,687	0,413	0,001
150	1,859	1,423	0,002	1,860	0,720	0,001	1,857	0,789	0,003
200	1,969	2,274	0,004	1,963	1,209	0,001	1,945	1,376	0,008
250	2,037	3,002	0,004	2,036	1,510	0,001	2,032	1,541	0,001
300	2,077	3,576	0,001	2,066	1,828	0,002	2,065	1,830	0,010



Şekil 8.18. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 8.19. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Freundlich izoterm grafiği

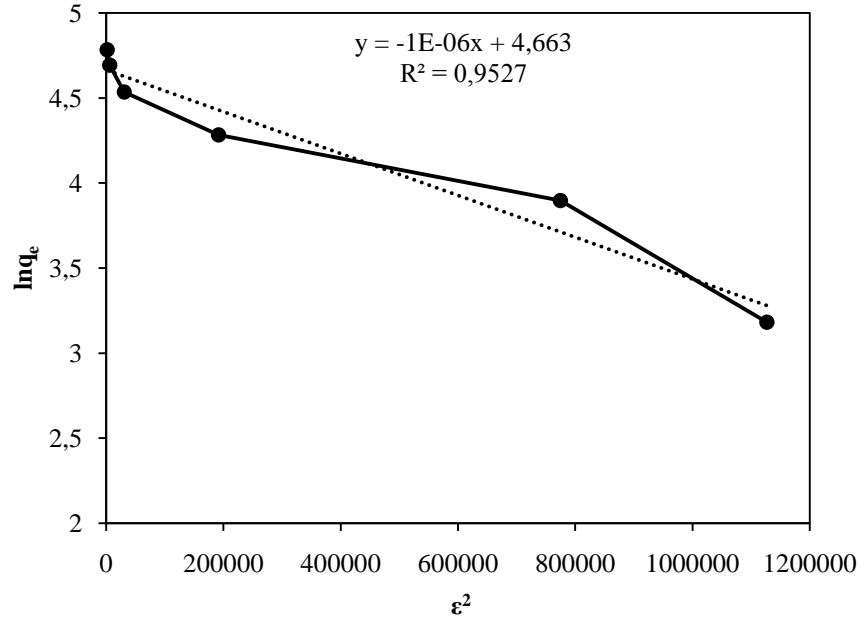


Şekil 8.20. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Freundlich izoterm grafiği

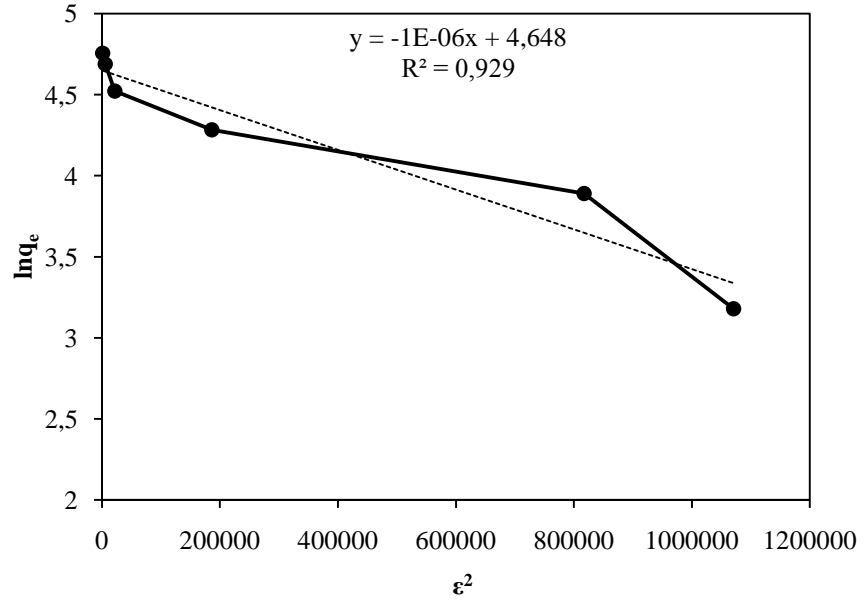
Sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonunda, D-R izoterm modeli için 25, 35 ve 45 °C'de elde edilen veriler Tablo 8.9.'da ve grafiksel gösterim Şekil 8.21.-8.23.'te verilmiştir.

Tablo 8.9. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için D-R izoterm verileri

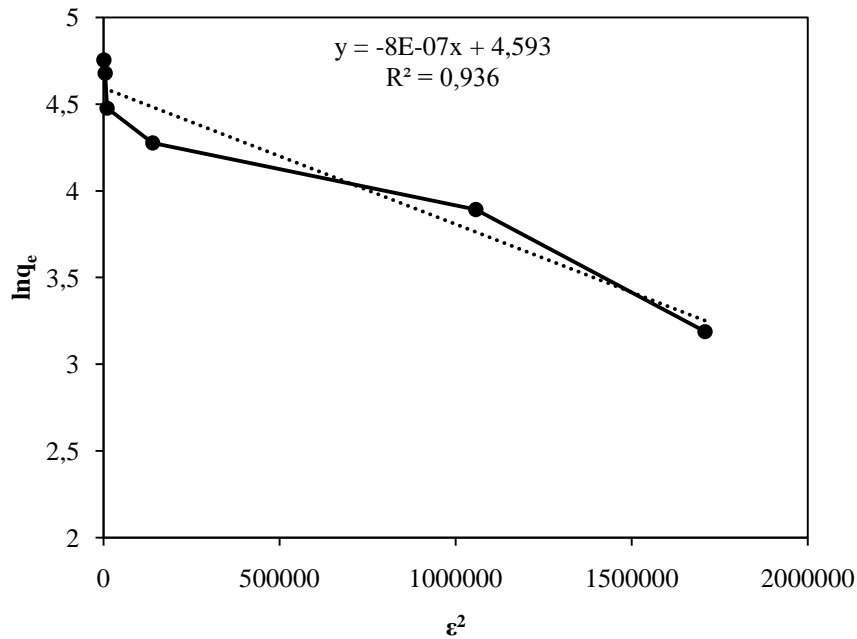
C ₀	25			35			45		
	lnq _e	ε ²	Std.S.	lnq _e	ε ²	Std.S.	lnq _e	ε ²	Std.S.
50	3,19	1708631	0,017	3,18	1070968	0,004	3,19	1708631	0,017
100	3,89	1057627	0,004	3,89	817811	0,001	3,89	1057627	0,004
150	4,28	139026,5	0,001	4,28	186456	0,003	4,28	139026,5	0,001
200	4,48	10324,02	0,018	4,52	22018,4	0,001	4,48	10324,02	0,018
250	4,68	4941,371	0,003	4,69	5675,78	0,001	4,68	4941,371	0,003
300	4,75	1316,895	0,024	4,76	1338,83	0,005	4,75	1316,895	0,024



Şekil 8.21. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için D-R izoterm grafiği



Şekil 8.22. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için D-R izoterm grafiği



Şekil 8.23. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için D-R izoterm grafiği

Sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri için elde edilen sabitler Tablo 8.10.'da verilmiştir. Ayrıca, her bir çözelti sıcaklığı için izoterm modellerinin grafiksel olarak karşılaştırılması Şekil 8.24.-8.26.'de gösterilmiştir.

Tablo 8.10.'da Langmuir izoterm modeli için elde edilen sabitler değerlendirildiğinde, her üç çözelti sıcaklığı için deneysel verilerin modele uygunluğunun göstergesi olan regresyon katsayısı (R^2) değerlerinin 1,00'e çok yakın değerler olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 değerleri ise 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıkları için sırasıyla 128,21; 125,0 ve 123,46 mg/g olarak belirlenmiştir. Çözelti sıcaklığının artması ile adsorpsiyon kapasitelerinde az da olsa bir azalma gözlenmiştir. Bu değişime bakarak adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olduğu söylenebilir (Aslan, 2009; Sezer, 2010). Bölüm 8.4.8'de sunulan termodinamik hesaplamalarının da ($\Delta H^\circ = -19,54$) bu sonucu desteklediği görülmüştür. Boyutsuz Langmuir denge sabiti olan R_L değerleri ise farklı sıcaklıklar için 0,017 ve 0,100 arasında bulunmuştur. Bu değerler, 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyon mekanizmasının uygun olduğunu göstermektedir (Genç, 2004; Angın, 2014a).

Tablo 8.10. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için adsorpsiyon izoterm sabitleri

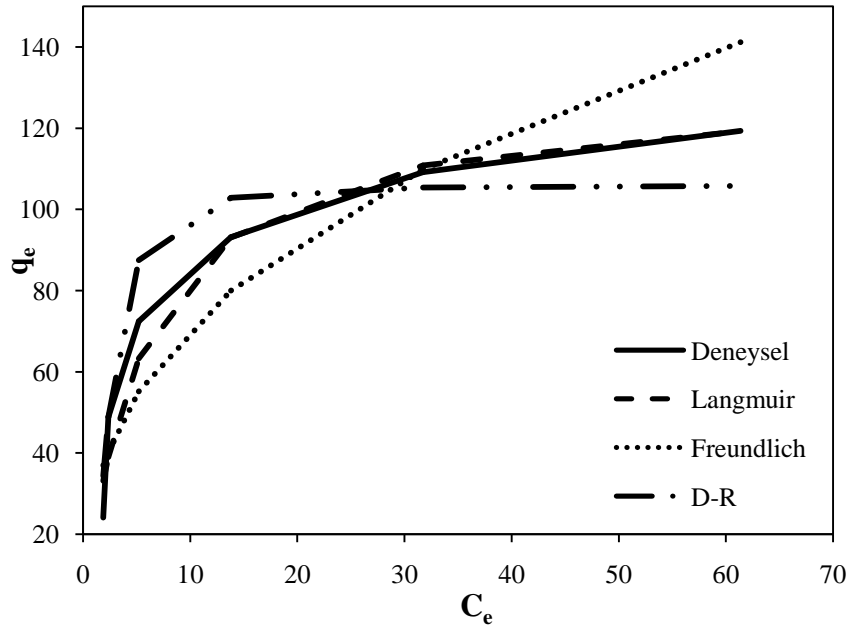
İzoterm		Çözelti Sıcaklığı (°C)			
Langmuir		Q₀ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R²
	25	128,21	0,197	0,018-0,100	0,994
	35	125	0,193	0,017-0,095	0,995
	45	123,46	0,177	0,017-0,096	0,993
Freundlich		K_F(mg/g).(L/mg)^{1/n}		1/n(L/mg)	R²
	25	30,48		0,38	0,810
	35	29,31		0,36	0,783
	45	26,30		0,36	0,890
D-R		q_m(mg/g)	B (mol²/kJ²)	E (kJ/mol)	R²
	25	106,03	1	0,71	0,953
	35	104,38	1	0,71	0,929
	45	97,81	8	0,25	0,936

Tablo 8.10.'da Freundlich izoterm modeli için farklı sıcaklıklarda elde edilen sabitlere bakıldığında, adsorpsiyon kapasitesinin göstergesi olan K_F değerinin sıcaklık ile azaldığı gözlenmiştir. Yüksek K_F değerleri yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Genel olarak, K_F değeri arttıkça, belirli bir adsorbat için adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi de artar (Wang, 2012). K_F değerinin sıcaklık ile azalması düşük sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyonunun daha yüksek olacağını ve adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olduğunu göstermektedir (Mahapatra ve ark., 2012; Angin ve ark. 2013). Ayrıca, incelenen 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Langmuir modelinden elde edilen Q₀ değeri ile K_F değerinin aynı eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Freundlich izoterm modelinde bulunan 1/n değeri adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür. 1'in altındaki 1/n değerleri normal bir Freundlich izotermi gösterirken, 1'den büyük değerleri ise Freundlich izotermi yanında farklı izoterm modellerinin de bulunabileceğini ifade etmektedir. 1/n değeri sıfıra yaklaştıkça heterojenliğin de arttığı bilinmektedir. Bu çalışmada tüm çözelti

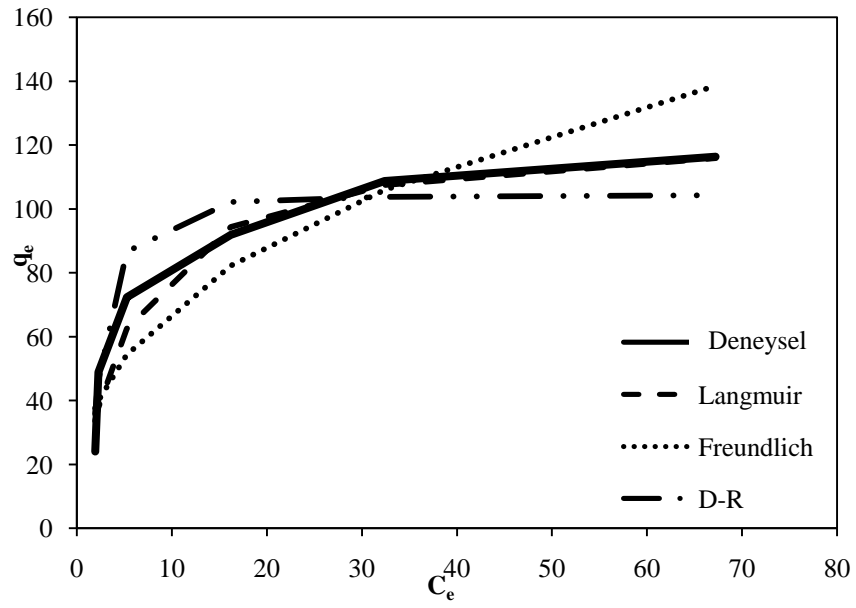
sıcaklıklarında $1/n$ değeri 0 ile 1 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir (Yang ve Qui, 2010; Mahapatra ve ark., 2012; Angın, 2014a). Freundlich izoterm modeli için bulunan regresyon katsayısı (R^2) değerleri 0,783-0,890 aralığında olup 1'in oldukça altında bulunmuştur.

Bu çalışmada, Dubinin-Radushkevich (D-R) modeli, adsorpsiyonun karakteristik gözenekliliğini ve görünür serbest enerjisini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Deneysel veriler Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uyum sağlamıştır. D-R izoterm modeli eşitliğinde bulunan q_m değeri tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Bu çalışmada sıcaklığın artması ile q_m değeri 106,03 mg/g'dan 97,81 mg/g değerine azalmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine benzer olarak D-R izoterm modelinde de adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. D-R izoterm modelinde E değeri adsorpsiyon enerjisini ifade etmekte olup adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. E'nin 8-16 kJ/mol aralığındaki değerleri kimyasal adsorpsiyonu; 8 kJ/mol'ün altındaki değerleri ise fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. (Demiral ve ark., 2008; Senthil Kumar ve ark., 2010; Angın 2014a). 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyonu için, farklı çözeltili sıcaklıklarında E değerleri 0,25-0,71 kJ/mol olarak bulunmuş olup, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

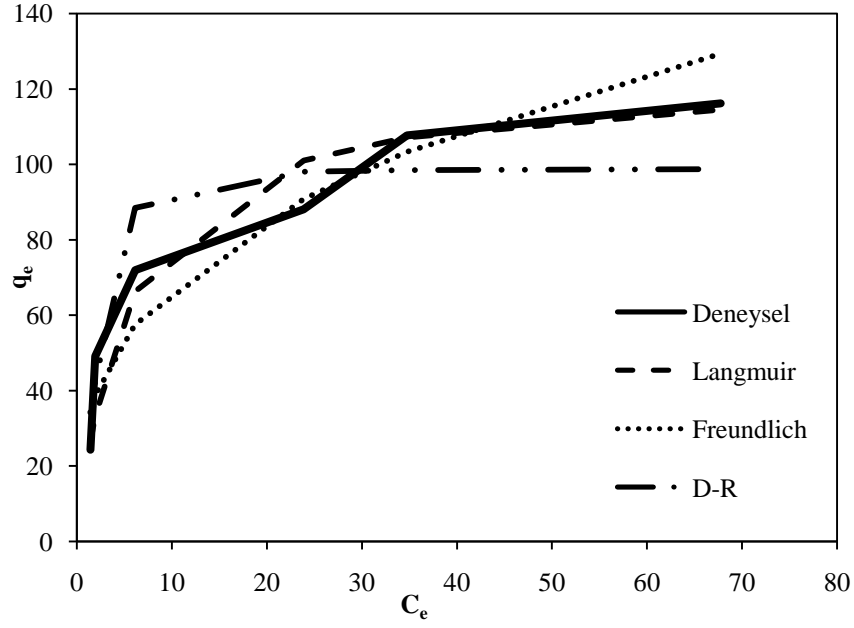
2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile elde edilen deneysel verilen karşılaştırılması amacıyla 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için oluşturulan C_e ye karşı q_e değerlerinin grafikleri Şekil 8.24.-8.26.'da verilmiştir.



Şekil 8.24. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için farklı izotermelerin karşılaştırılması



Şekil 8.25. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için farklı izotermelerin karşılaştırılması



Şekil 8.26. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için farklı izotermelerin karşılaştırılması

Bu şekiller incelendiğinde, her üç sıcaklık için de Langmuir izoterm modelinin deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir. 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için tek katmanlı adsorpsiyon eğiliminde olduğu ve Langmuir izoterm modeliyle açıklandığı görülmektedir. Langmuir izoterm modeli için bulunan regresyon katsayısı (R^2) değerleri de bu sonucu desteklemektedir.

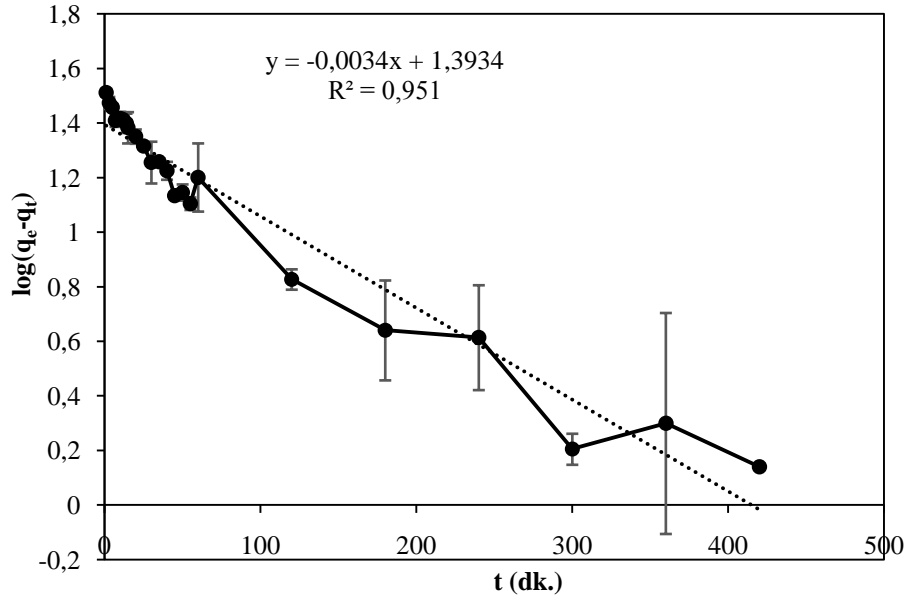
8.4.7. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonu için kinetik çalışmaları

2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbon üzerine adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasının ve denge süresinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, deneysel olarak elde edilen verilere Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

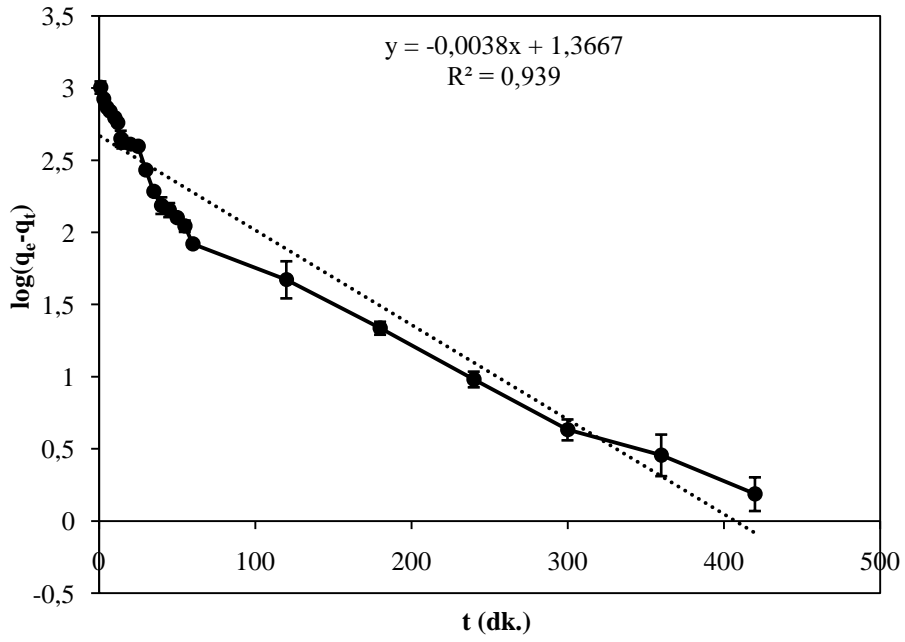
Yalancı I. Mertebe kinetik modeli için 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen deneysel veriler Tablo 8.11.'de, grafiksel gösterimler ise Şekil 8.27.-8.29.'da verilmiştir.

Tablo 8.11. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı I. Mertebeden kinetik veriler
Çözelti Sıcaklığı (°C) **25** **35** **45**

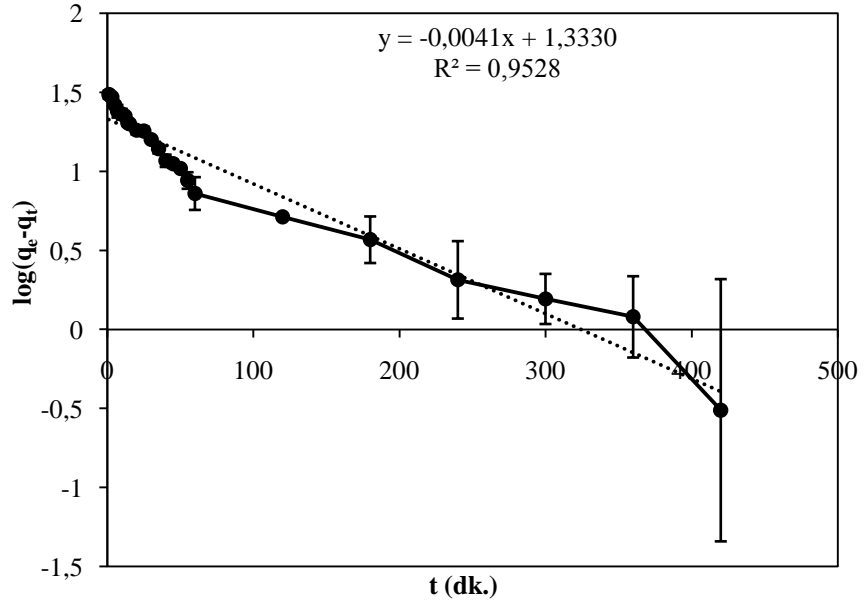
Zaman (dk.)	log(q_e-q_t)	Std. S.	log(q_e-q_t)	Std. S.	log(q_e-q_t)	Std. S.
1	1,506	0,015	3,001	0,043	1,495	0,021
3	1,468	0,022	2,921	0,003	1,459	0,044
5	1,452	0,001	2,860	0,004	1,415	0,002
7	1,403	0,024	2,835	0,007	1,364	0,006
10	1,411	0,024	2,789	0,007	1,340	0,007
12	1,405	0,019	2,755	0,016	1,332	0,016
14	1,392	0,036	2,644	0,056	1,308	0,021
15	1,376	0,058	2,620	0,043	1,289	0,036
20	1,343	0,027	2,605	0,004	1,254	0,005
25	1,308	0,010	2,590	0,008	1,248	0,007
30	1,246	0,078	2,425	0,020	1,222	0,004
35	1,249	0,013	2,275	0,013	1,179	0,008
40	1,215	0,034	2,177	0,058	1,109	0,003
45	1,121	0,013	2,146	0,049	1,052	0,040
50	1,133	0,030	2,091	0,022	1,010	0,026
55	1,091	0,024	2,032	0,040	0,950	0,037
60	1,190	0,128	1,906	0,015	0,862	0,073
120	0,801	0,040	1,654	0,131	0,807	0,105
180	0,599	0,201	1,311	0,047	0,438	0,102
240	0,569	0,212	0,941	0,057	0,094	0,199
300	0,087	0,074	0,571	0,078	0,223	0,052
360	0,178	0,513	0,378	0,158	0,076	0,038
420	0,001	0,014	0,080	0,133	-0,257	0,187



Şekil 8.27. 25 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı I. Mertebe grafiği



Şekil 8.28. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı I. Mertebe grafiği

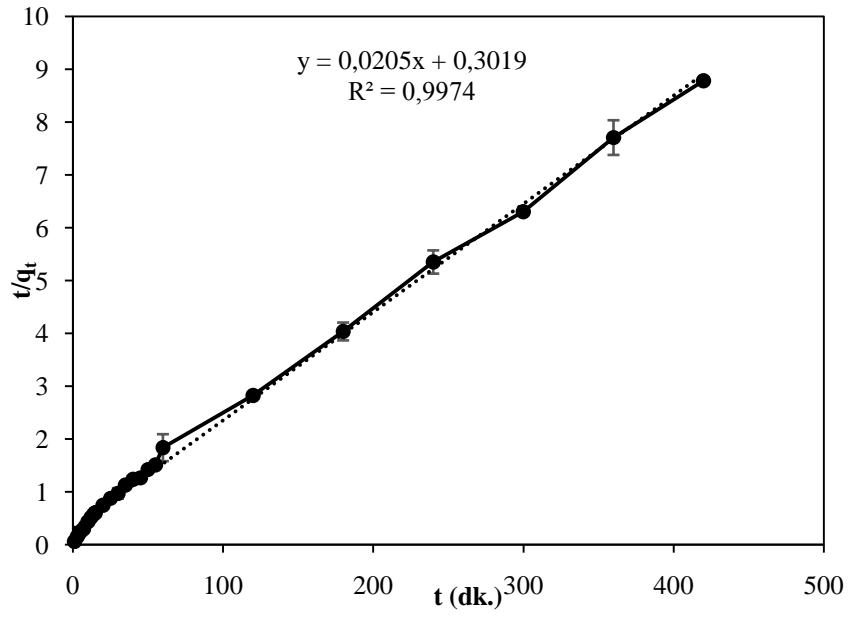


Şekil 8.29. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı I. Mertebe grafiği

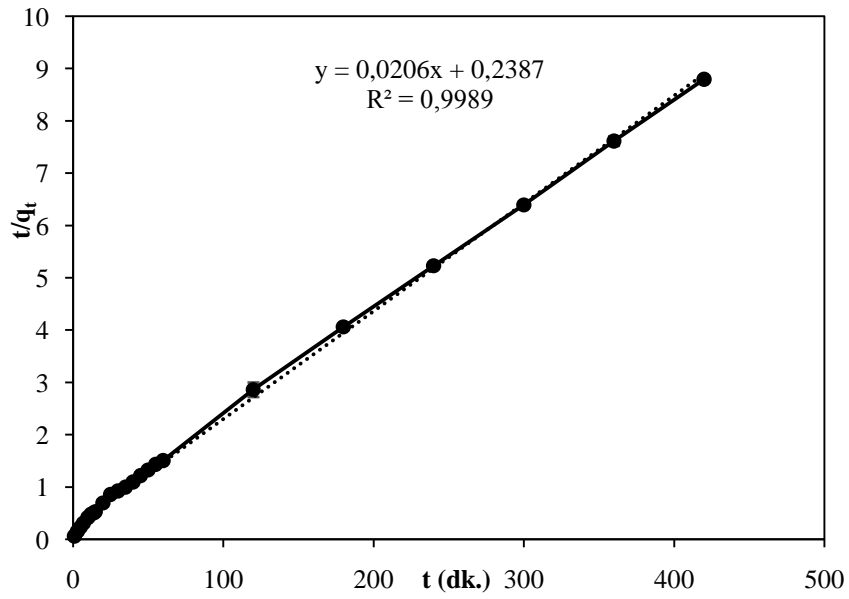
Yalancı II. Mertebe kinetik modeli için 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen deneysel veriler Tablo 8.12.'de, grafiksel gösterimler ise Şekil 8.30.-8.32.'de verilmiştir.

Tablo 8.12. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı II. Mertebeden kinetik veriler

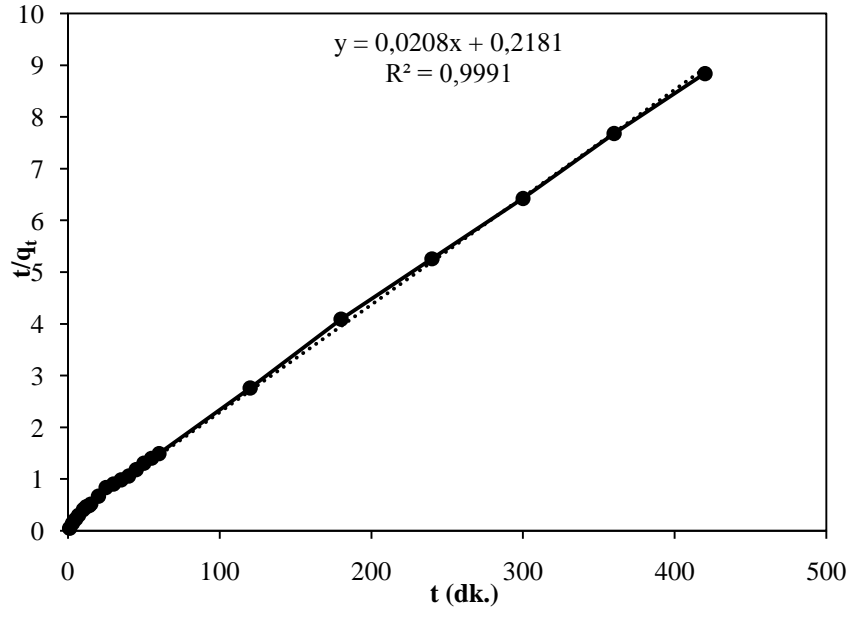
Çözelti Sıcaklığı (°C)	25		35		45	
	t/qt	Std. S.	t/qt	Std. S.	t/qt	Std. S.
Zaman (dk.)						
1	0,060	0,004	0,059	0,011	0,056	0,005
3	0,155	0,012	0,150	0,001	0,150	0,022
5	0,244	0,001	0,228	0,003	0,217	0,001
7	0,298	0,017	0,308	0,005	0,270	0,003
10	0,434	0,027	0,416	0,007	0,369	0,005
12	0,513	0,025	0,480	0,017	0,436	0,013
14	0,583	0,049	0,506	0,050	0,488	0,017
15	0,606	0,077	0,529	0,038	0,508	0,028
20	0,748	0,038	0,694	0,004	0,644	0,005
25	0,877	0,014	0,858	0,011	0,798	0,007
30	0,970	0,099	0,922	0,022	0,928	0,005
35	1,126	0,019	0,996	0,012	1,032	0,008
40	1,236	0,048	1,095	0,049	1,106	0,003
45	1,264	0,014	1,217	0,044	1,193	0,032
50	1,420	0,039	1,325	0,020	1,290	0,021
55	1,508	0,028	1,430	0,036	1,372	0,026
60	1,835	0,255	1,504	0,011	1,439	0,042
120	2,825	0,038	2,861	0,139	2,824	0,103
180	4,035	0,169	4,060	0,044	3,893	0,055
240	5,350	0,220	5,229	0,044	5,029	0,061
300	6,303	0,028	6,394	0,047	6,336	0,027
360	7,705	0,328	7,616	0,091	7,526	0,017
420	8,782	0,006	8,797	0,062	8,669	0,043



Şekil 8.30. 25 °C 'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı II. Mertebe grafiği.



Şekil 8.31. 35 °C 'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı II. Mertebe grafiği

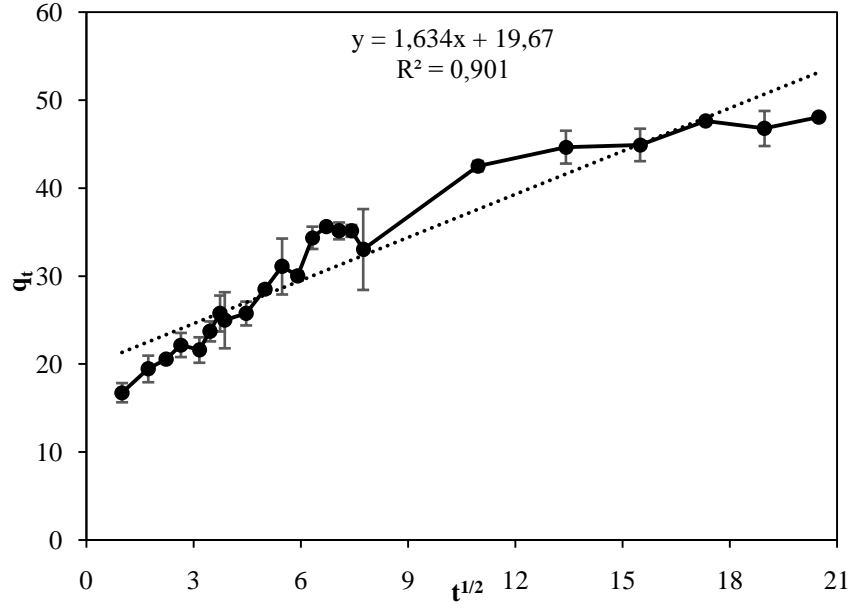


Şekil 8.32. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Yalancı II. Mertebe grafiği

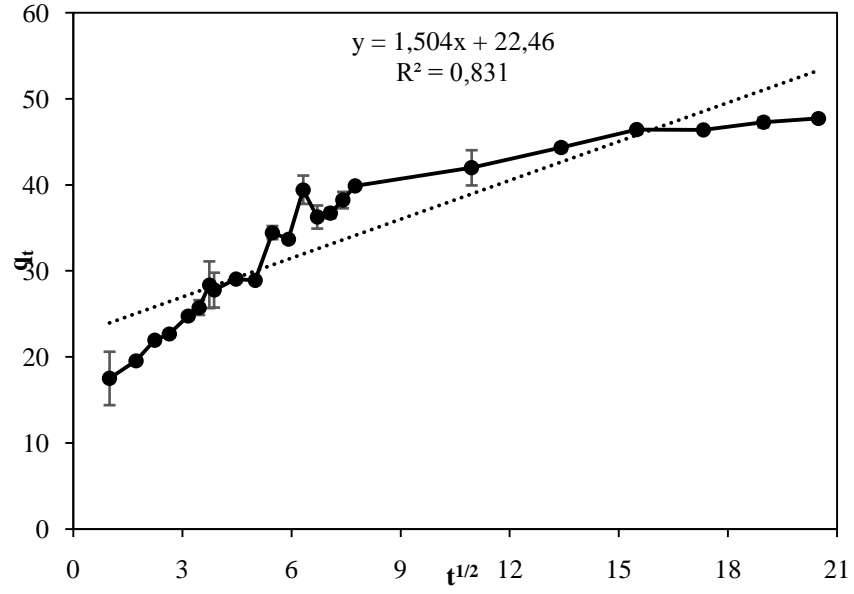
Partikül İçi Difüzyon kinetik modeli için 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen deneysel veriler Tablo 8.13.'te, grafiksel gösterimler ise Şekil 8.33.-8.35.'te verilmiştir.

Tablo 8.13. Farklı sıcaklıklarda 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Partikül İçi Difüzyon verileri

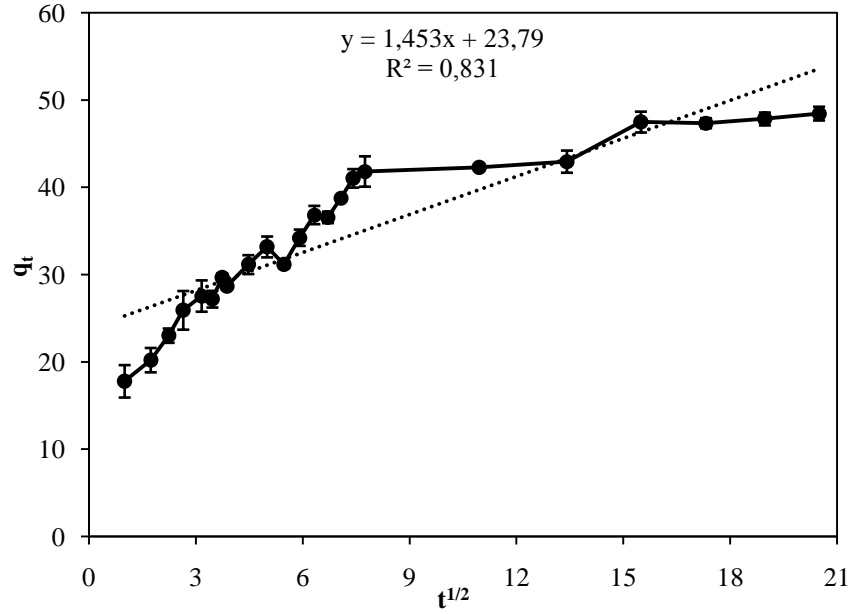
Çözelti Sıcaklığı (°C)		25		35		45	
Zaman (dk.)	$t^{1/2}$	q_t	Std S.	q_t	Std S.	q_t	Std. S.
1	1,000	16,736	1,091	17,522	3,105	17,782	1,857
3	1,732	19,436	1,511	19,592	0,178	20,208	1,395
5	2,236	20,527	0,053	21,944	0,252	23,012	0,818
7	2,646	22,158	1,374	22,715	0,399	25,913	2,214
10	3,162	21,588	1,448	24,710	0,388	27,552	1,794
12	3,464	23,702	1,133	25,757	0,860	27,188	0,955
14	3,742	25,734	2,046	28,405	2,717	29,659	0,483
15	3,873	24,970	3,189	27,782	2,025	28,687	0,346
20	4,472	25,734	1,353	29,043	0,178	31,150	1,081
25	5,000	28,524	0,451	28,910	0,367	33,175	1,196
30	5,477	31,076	3,179	34,466	0,766	31,172	0,441
35	5,916	30,000	0,535	33,717	0,420	34,229	0,934
40	6,325	34,340	1,269	39,451	1,647	36,832	1,049
45	6,708	35,608	0,399	36,276	1,343	36,565	0,661
50	7,071	35,126	0,955	36,721	0,577	38,776	0,126
55	7,416	35,126	0,671	38,242	0,955	41,031	1,060
60	7,746	33,012	4,595	39,889	0,304	41,818	1,742
120	10,955	42,485	0,577	41,996	2,046	42,270	0,126
180	13,416	44,644	1,867	44,332	0,483	42,945	1,269
240	15,492	44,896	1,847	46,424	0,388	47,478	1,196
300	17,321	47,596	0,210	46,395	0,346	47,352	0,577
360	18,974	46,766	1,993	47,270	0,567	47,834	0,734
420	20,494	48,034	0,032	47,745	0,336	48,450	0,787



Şekil 8.33. 25 °C 'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asiti için Partikül İçi Difüzyon grafiği



Şekil 8.34. 35 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asiti için Partikül İçi Difüzyon grafiği



Şekil 8.35. 45 °C'de 2,4-Diklorofenoksi asetik asiti için Partikül İçi Difüzyon grafiği

Sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyonunda Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon modelleri için elde edilen sabitler Tablo 8.14.'te verilmiştir.

Tablo 8.14. incelendiğinde, Yalancı I. Mertebe kinetik modeli için hız sabiti değerleri sıcaklık ile artmış ve $0,0078 \text{ dk}^{-1}$ 'dan $0,0094 \text{ dk}^{-1}$ değerine ulaştığı görülmektedir. Bu kinetik modele göre hesaplanan birim adsorban için denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) deneysel olarak elde edilen değerlerden oldukça farklı bulunmuştur. Bu sonuçlar, sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyon mekanizmasının Yalancı I. Mertebe kinetik model ile açıklanamayacağını göstermektedir.

Yalancı II. Mertebe kinetik modeline göre hesaplanan q_e değerlerine bakıldığında ise 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıkları için sırasıyla 48,78; 48,54 ve 48,08 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu değerlerin deneysel olarak bulunan q_e (49,20; 49,01 ve 48,70 mg/g)değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yalancı II. Mertebe Kinetik model için elde edilen regresyon katsayıları da ($R^2=0,997-0,998$) bu sonucu

desteklemektedir. 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyon mekanizmasının Yalancı II. Mertebe kinetik modele uygun olduğu görülmektedir.

Yalancı I. Mertebe ve Yalancı II. Mertebe Kinetik modelleri Partikül İçi Difüzyon mekanizması hakkında bilgi vermez (Gerçel ve ark., 2007; Angın, 2014a). Bu nedenle, 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyonu için difüzyon mekanizmasının da etkili olup olmadığını anlamak amacıyla elde edilen veriler Partikül İçi Difüzyon modeli ile analiz edilmiştir. Bu model için farklı çözelti sıcaklıklarında çizilen eğrilerin (Şekil 8.33-35) orijinden geçmediği ve adsorpsiyon mekanizmasının hız kontrol basamağının sadece Partikül İçi Difüzyon ile değil farklı mekanizmalar ile de kontrol edildiğini göstermektedir (Gündoğdu ve ark., 2012; Güneş, 2016). Ayrıca, çözelti sıcaklığının artması ile sınır tabaka kalınlığını ifade eden C (mg/g) değeri artış göstermiş ve 19,67 mg/g'dan 23,79 mg/g değerine ulaşmıştır.

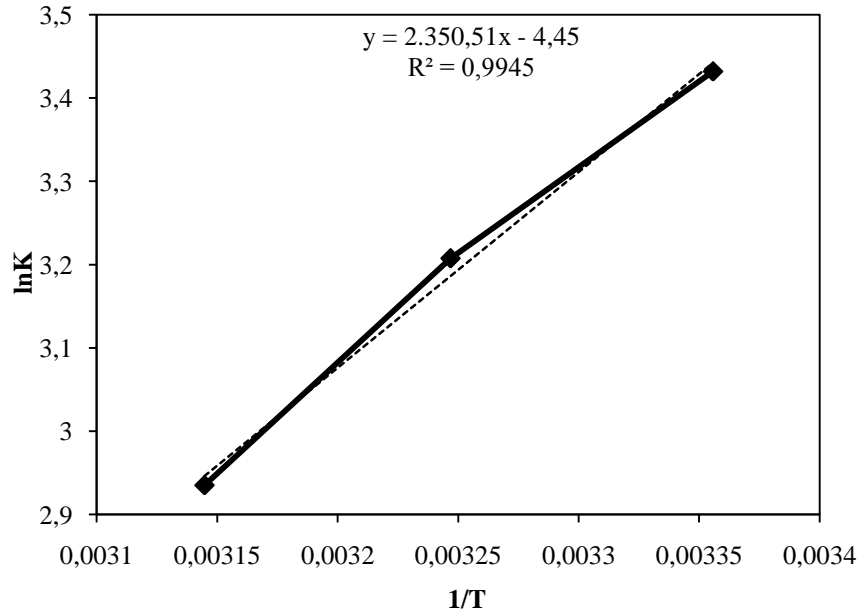
Tablo 8.14. Farklı çözelti sıcaklıklarında 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için kinetik parametreler

Çözelti Sıcaklığı(°C)	25	35	45
q_{e,deneysel} (mg/g)	49,20	49,01	48,70
Yalancı I. Mertebe			
k₁ (dk⁻¹)	0,0078	0,0088	0,0094
q_{e,hesaplanan} (mg/g)	24,74	23,26	21,53
R²	0,96	0,944	0,94
Yalancı II. Mertebe			
k₂ (g/mg.dk)	0,0679	0,0863	0,0954
q_{e,hesaplanan} (mg/g)	48,78	48,54	48,08
R²	0,997	0,998	0,998
Partikül İçi Difüzyon			
k_p (mg/g.dk^{-1/2})	1,634	1,504	1,453
C (mg/g)	19,67	22,46	23,79
R²	0,901	0,831	0,831

8.4.8. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonu için termodinamik hesaplamalar

Sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyon işleminin doğasını değerlendirmek ve termodinamik fizibilitesini ortaya koymak amacıyla Gibbs serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri izoterm denge verileri ve ilgili eşitlikler (Denklem 7.16; Denklem 7.17) kullanılarak hesaplanmıştır.

2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aktif karbona adsorpsiyonu için elde edilen veriler kullanılarak $1/T$ (K) değerlerine karşılık $\ln K(C_e/q_e)$ değerleri için çizilen grafik Şekil 8.36.'da verilmiştir. Bu grafikte elde edilen doğru denkleminde yararlanılarak hesaplanan ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri Tablo 8.15.'te verilmiştir.



Şekil 8.36. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için termodinamik grafiği.

Tablo 8.15. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için termodinamik parametreler.

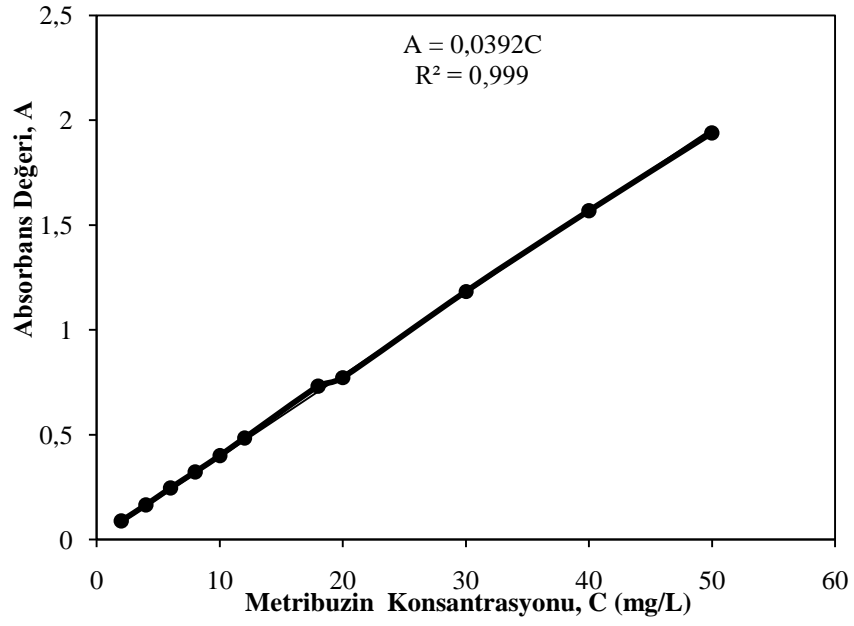
Çözelti Sıcaklığı (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j/mol.K)
298	-8,50	-19,54	-36,96
308	-8,08		
318	-7,76		

Tablo 8.15.'teki sonuçlara göre 298, 308 ve 318K için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin sırasıyla -8,50; -8,08 ve -7,76 kJ/mol'dür. Gibbs Serbest enerji mutlak değerinin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun daha düşük sıcaklıklar daha etkin olarak gerçekleşeceğini göstermektedir. ΔG° , Gibbs serbest enerji değerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini yani tersinmez olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ΔG° 'ın -20 ve 0 kJ/mol arasında yer alması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Huang ve ark., 2014; Angın 2014a). Hesaplanan serbest entalpi ($\Delta H^\circ = -19,54$ kJ/mol) değerinin negatif olması ise adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu ve sıcaklık artışıyla adsorplanan 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisit miktarının azalacağını göstermektedir. Düzensizliğin bir ölçüsü olan Serbest Entropi değeri (ΔS°) -36,96 j/mol.K olarak hesaplanmıştır. Serbest entropi değişiminin negatif değeri, sistemin düzensizliğinin azalması ile açıklanabilir (Aslan, 2009).

8. 5. Metribuzin Adsorpsiyon Çalışmaları

8.5.1. Metribuzin çözeltisi için kalibrasyon grafiği

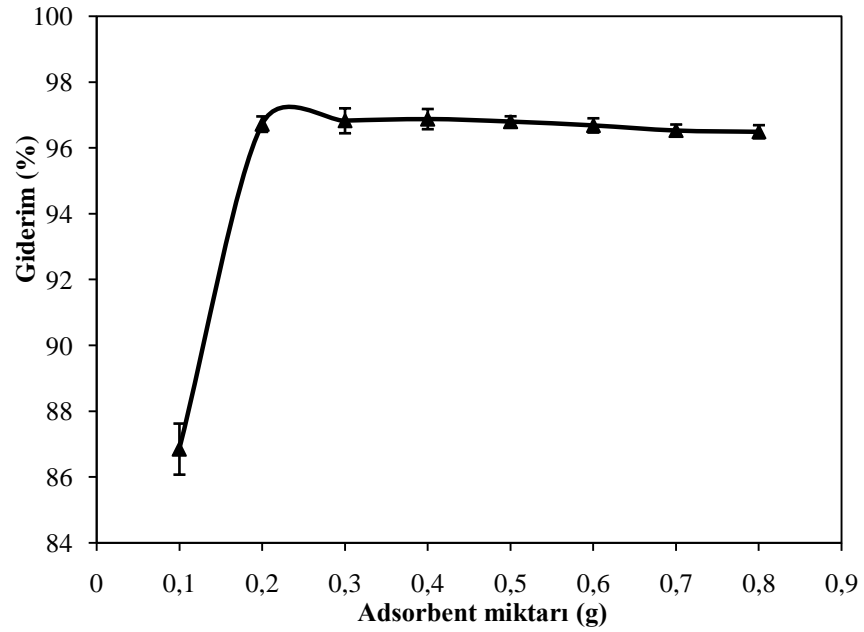
Metribuzin pestisit çözeltisi için spektrofotometrede yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek absorbans değerine 293 nm dalga boyunda ulaşılmıştır. Metribuzin için spektrofotometrede yapılan tüm çalışmalarda bu dalga boyu kullanılmıştır. Metribuzin pestisit çözeltisinin 293 nm dalga boyu için kalibrasyon grafiği Şekil 8.37.'de verilmiştir.



Şekil 8.37. Metribuzin pestisitinin kalibrasyon grafiği

8.5.2. Adsorbent miktarının Metribuzin giderimi üzerine etkisi

Adsorbent miktarının Metribuzin giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 8.38.'de verilmiştir.

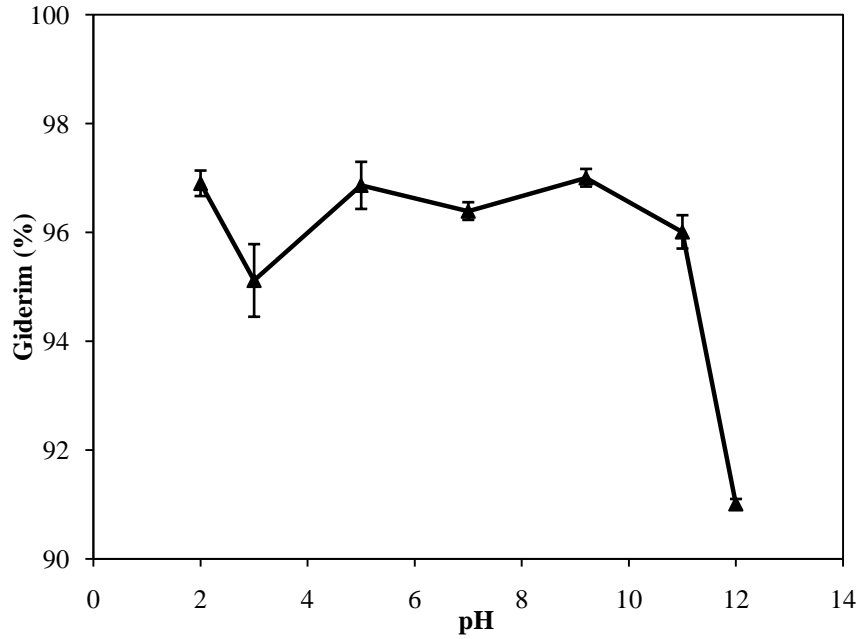


Şekil 8.38. Farklı adsorbent miktarına karşı Metribuzin giderim grafiği

Adsorbent miktarının Metribuzin pestisitinin giderimi üzerine etkisinin 0,2 g ve üzerindeki adsorbent miktarlarında giderim miktarının hemen hemen sabit kaldığı Şekil 8.35.'te görülmektedir. 0,2 g/100mL aktif karbon miktarı için Metribuzin giderim yüzdesi %96,72 değerini almıştır. Sonuçlara göre giderim yüzdesi 0,2 g/100mL'den sonrada bir miktar artış göstermiştir. Ancak bu artış ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle bundan sonraki adsorpsiyon çalışmalarında 0,2 g/100mL optimum adsorbent miktarı olarak kullanılmıştır.

8.5.3. Başlangıç pH değerinin Metribuzin giderimi üzerine etkisi

Çözelti başlangıç pH değerlerinin Metribuzin giderimi üzerine etkisi Şekil 8.39'da verilmiştir.



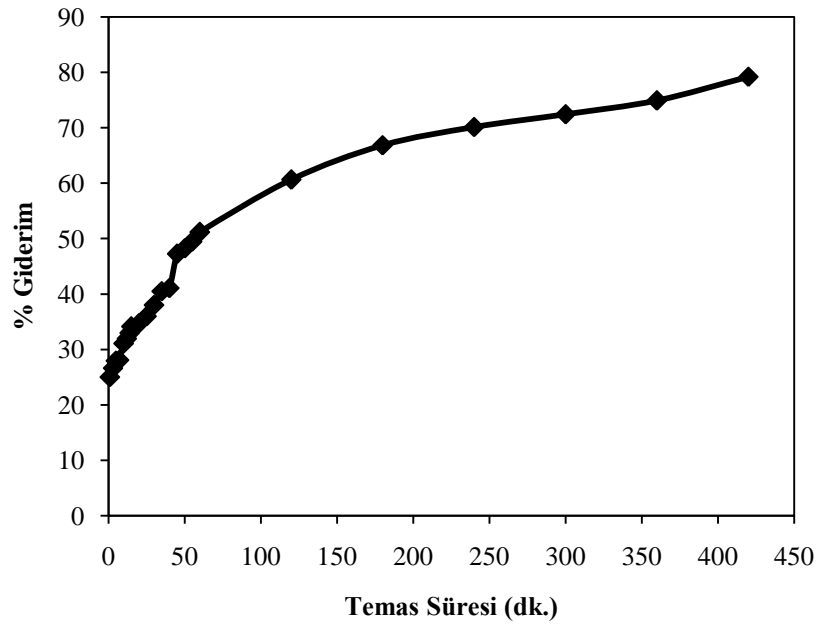
Şekil 8.39. Çözelti pH değerine karşı Metribuzin giderim grafiği

Metribuzin en yüksek giderim değeri çözeltinin orijinal pH'sında (9,2 pH) %97,00 olarak bulunmuştur. Metribuzin pestisitinin bazik ortamda gideriminin daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bundan sonraki deneysel çalışmalar Metribuzin çözeltisinin kendi pH'sında gerçekleştirilmiştir.

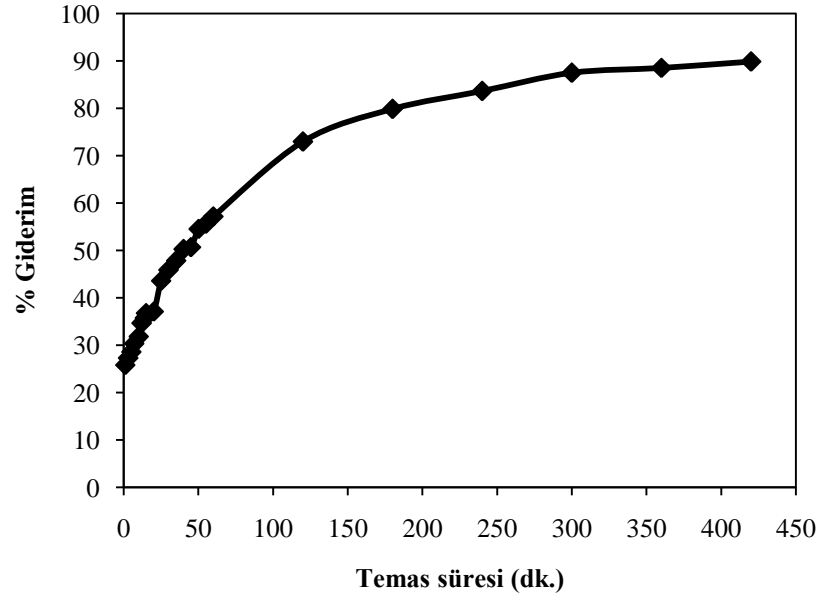
8.5.4. Sıcaklık ve temas süresinin Metribuzin giderimi üzerine etkisi

Sulu çözülden Metribuzin gideriminde sıcaklık ve temas süresinin etkileri 25, 35 ve 45 °C için Şekil 8.40.-8.42.'de verilmiştir.

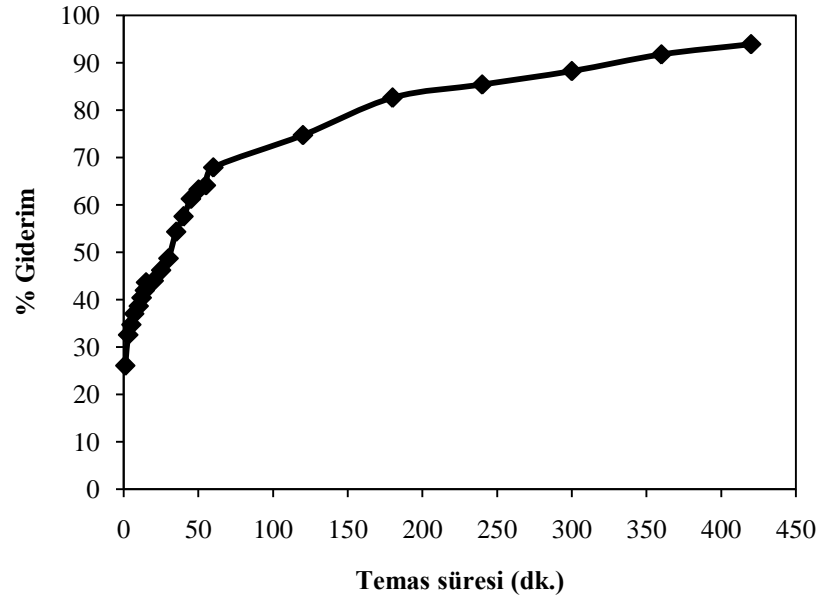
Şekil 8.40.-8.42. 'de temas süresi arttıkça Metribuzin pestisitinin sulu çözümlerden gideriminin arttığı görülmektedir. Metribuzin pestisitinin dengeye gelme süresi 420 dk. olarak bulunmuştur. 420 dakikada çözelti sıcaklığı 25 °C'den 45 °C'ye yükselirken Metribuzin pestisitinin giderim değeri %79,20'den %93,90'a yükselmiştir.



Şekil 8.40. 25 °C'de temas süresine karşı Metribuzin giderim grafiği



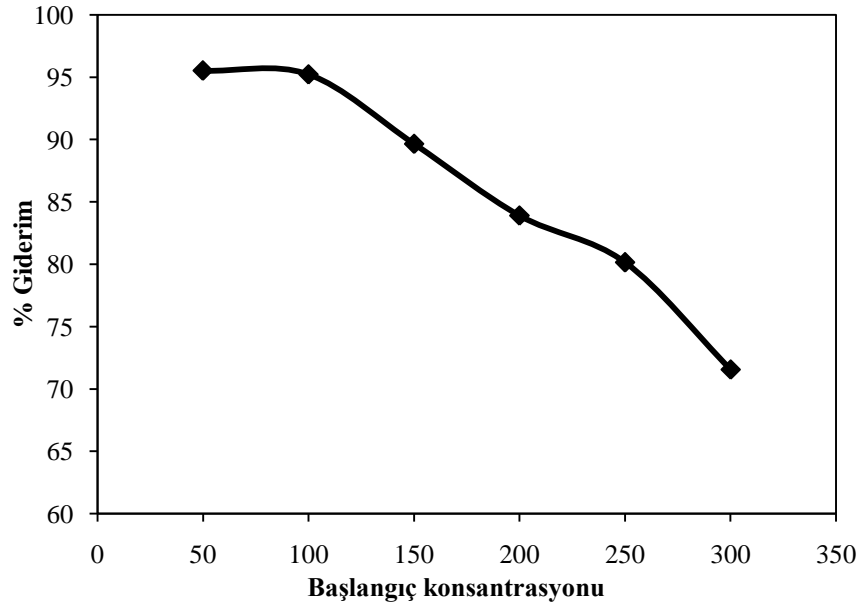
Şekil 8.41. 35 °C'de temas süresine karşı Metribuzin giderim grafiği



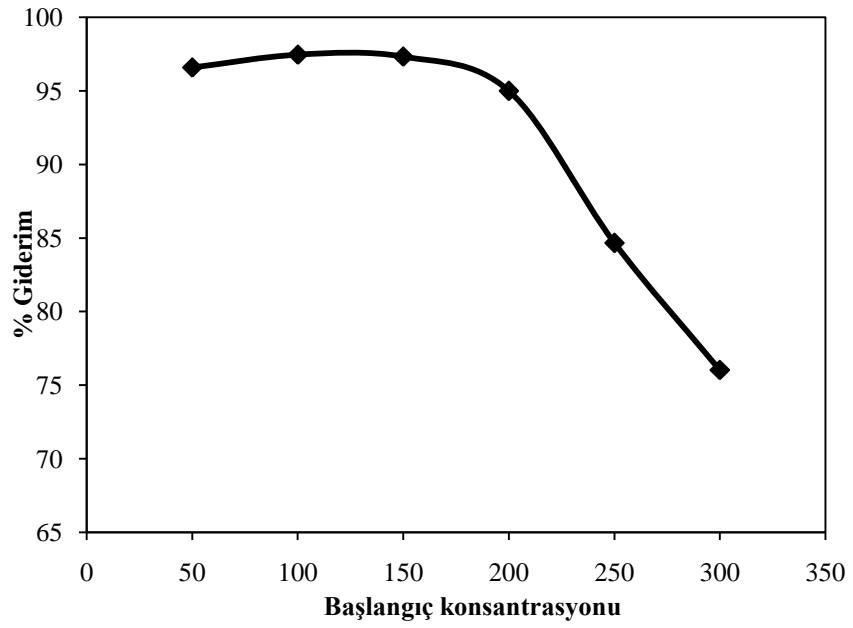
Şekil 8.42. 45 °C'de temas süresine karşı Metribuzin giderim grafiği

8.5.5. Başlangıç çözelti derişiminin Metribuzin giderimi üzerine etkisi

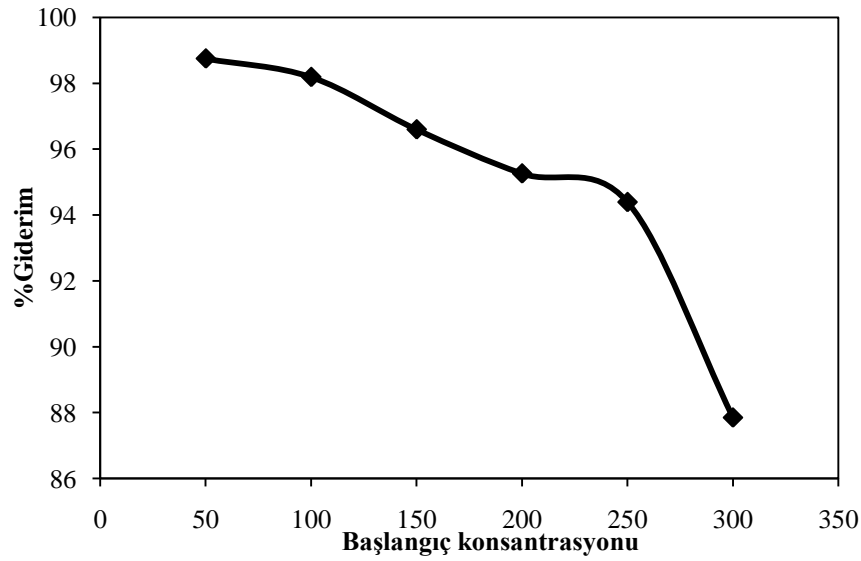
Başlangıç çözelti derişiminin Metribuzin giderimi üzerine etkisi 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için sırasıyla Şekil 8.43.; Şekil 8.44. ve Şekil 8.45.'te verilmiştir.



Şekil 8.43. 25 °C başlangıç çözelti derişimine karşı Metribuzin giderimi grafiği



Şekil 8.44. 35 °C'de başlangıç çözelti derişimine karşı Metribuzin giderimi grafiği



Şekil 8.45. 45 °C'de başlangıç çözelti derişimine karşı Metribuzin giderimi grafiği

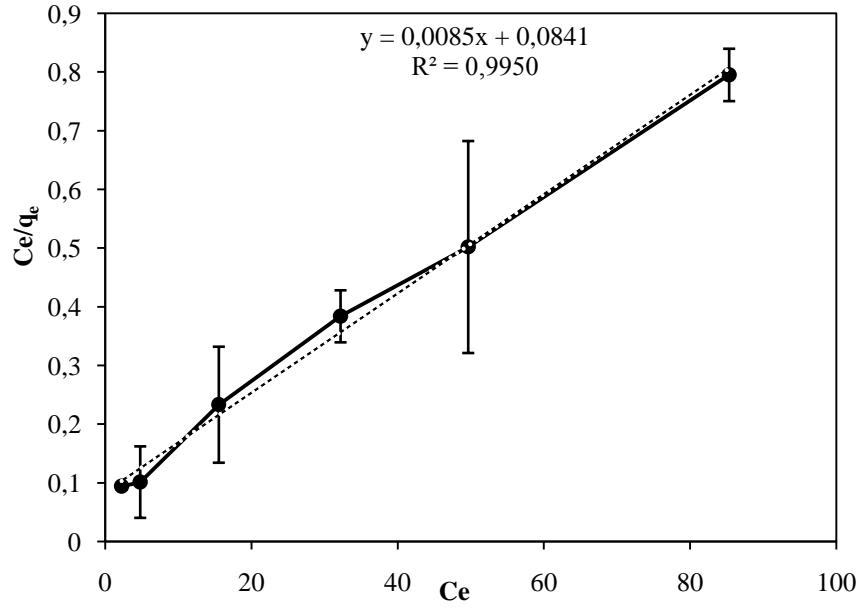
8.5.6. Metribuzin adsorbsiyonu için izoterm çalışmaları

Pirinadan elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden Metribuzin'in de adsorpsiyonu çalışlarında elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir.

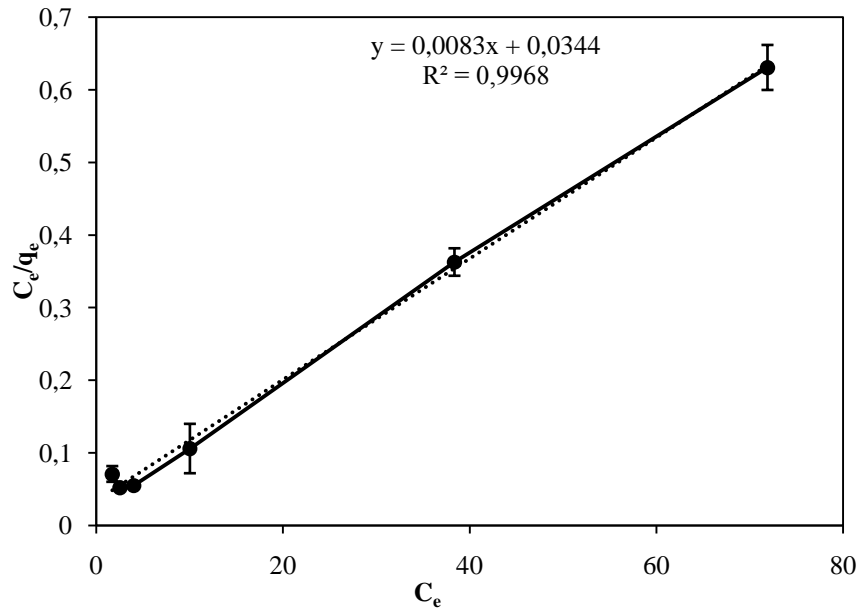
Sulu çözeltilerden Metribuzin adsorpsiyonunda, Langmuir izoterm modeli için 25, 35 ve 45 °C'de elde edilen veriler Tablo 8.16.'da ve grafiksel gösterim Şekil 8.46.-8.48.'de verilmiştir.

Tablo 8.16. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Langmuir izoterm verileri

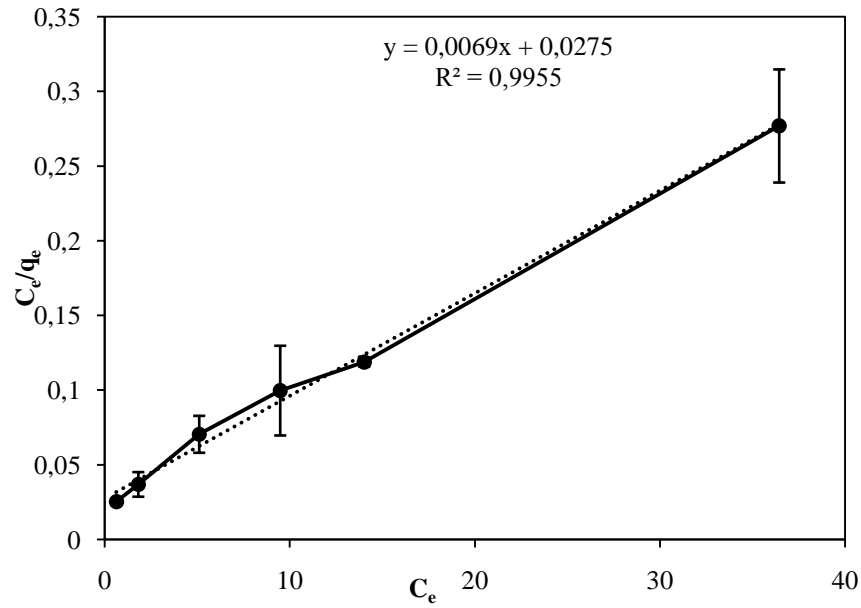
Çözelti Sıcaklığı (°C)		25			35			45		
C ₀	C _e	q _e	Std.S.	C _e	q _e	Std.S.	C _e	q _e	Std.S.	
50	2,245	23,878	0,005	1,709	24,145	0,011	0,625	24,686	0,002	
100	4,783	47,608	0,061	2,538	48,731	0,004	1,811	49,094	0,008	
150	15,536	67,232	0,099	4,018	72,991	0,001	5,102	72,449	0,012	
200	32,181	83,909	0,044	10,026	94,987	0,034	9,477	95,262	0,030	
250	49,643	100,179	0,181	38,367	105,816	0,019	14,018	117,991	0,003	
300	85,332	107,334	0,045	71,901	114,050	0,031	36,441	131,779	0,038	



Şekil 8.46. 25 °C'de Metribuzin için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 8.47. 35 °C'de Metribuzin için Langmuir izoterm grafiği

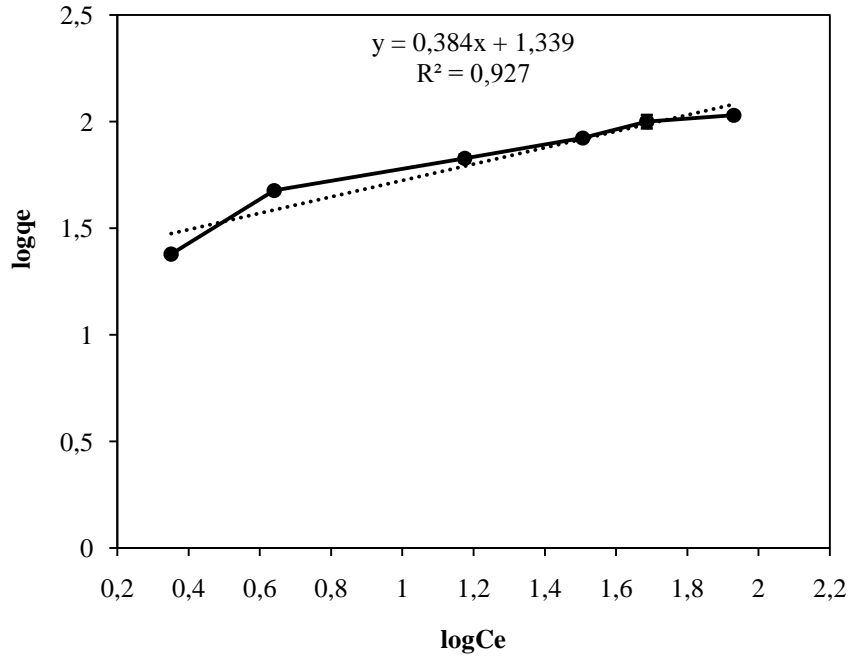


Şekil 8.48. 45 °C'de Metribuzin için Langmuir izoterm grafiği

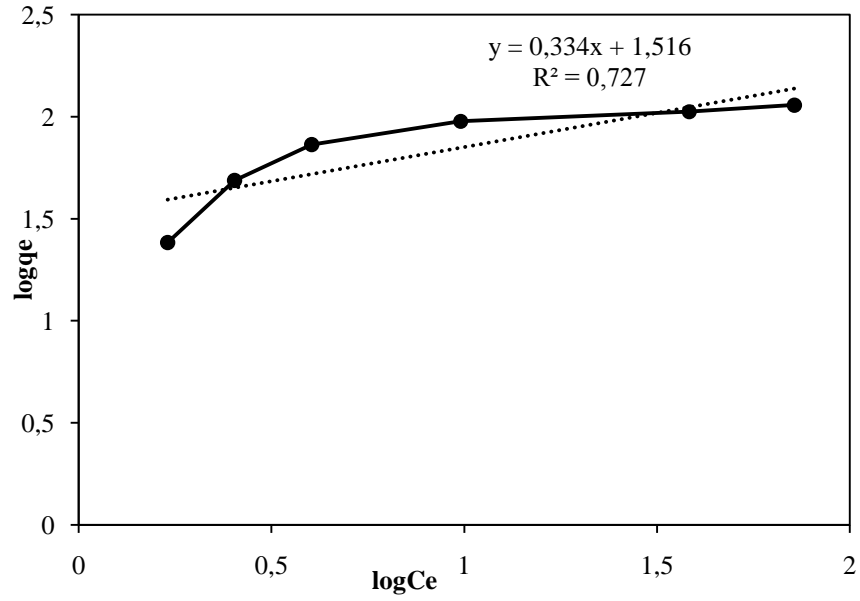
Sulu çözeltilerden Metribuzin adsorpsiyonunda, Freundlich izoterm modeli için 25, 35 ve 45 °C'de elde edilen veriler Tablo 8.17.'de ve grafiksel gösterim Şekil 8.49.- 8.51.'de verilmiştir.

Tablo 8.17. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Freundlich izoterm verileri

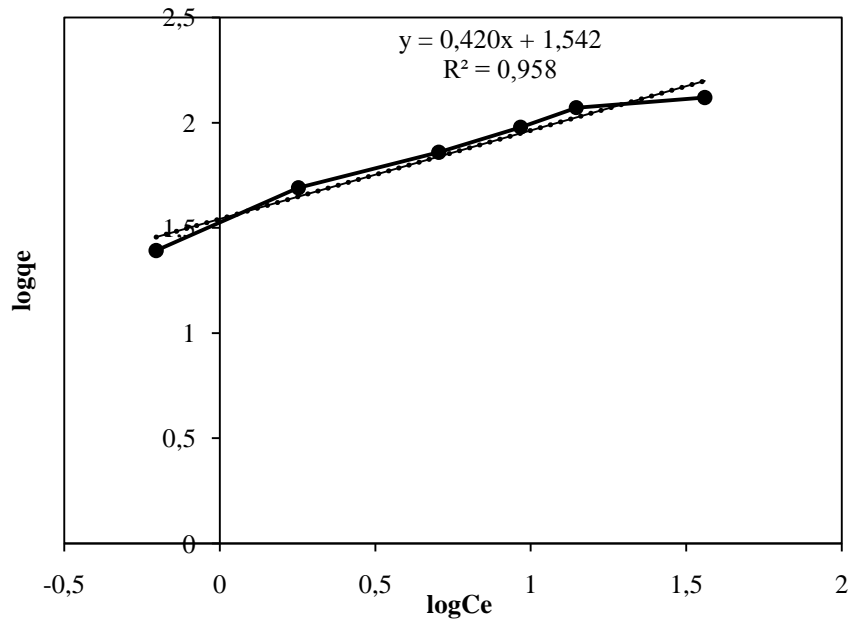
Çözelti Sıcaklığı (°C)	25			35			45		
	C_0	$\log q_e$	$\log C_e$	Std.S.	$\log q_e$	$\log C_e$	Std.S.	$\log q_e$	$\log C_e$
50	0,350	1,378	0,001	0,230	1,383	0,002	0,205	1,393	0,001
100	0,640	1,678	0,012	0,404	1,688	0,001	0,253	1,691	0,002
150	1,175	1,827	0,019	0,604	1,863	0,0002	0,705	1,860	0,003
200	1,507	1,923	0,008	0,991	1,978	0,007	0,966	1,979	0,006
250	1,686	2,000	0,031	1,584	2,025	0,004	1,147	2,072	0,001
300	1,931	2,031	0,007	1,856	2,057	0,005	1,560	2,120	0,007



Şekil 8.49. 25 °C'de Metribuzin için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 8.50. 35 °C'de Metribuzin için Freundlich izoterm grafiği

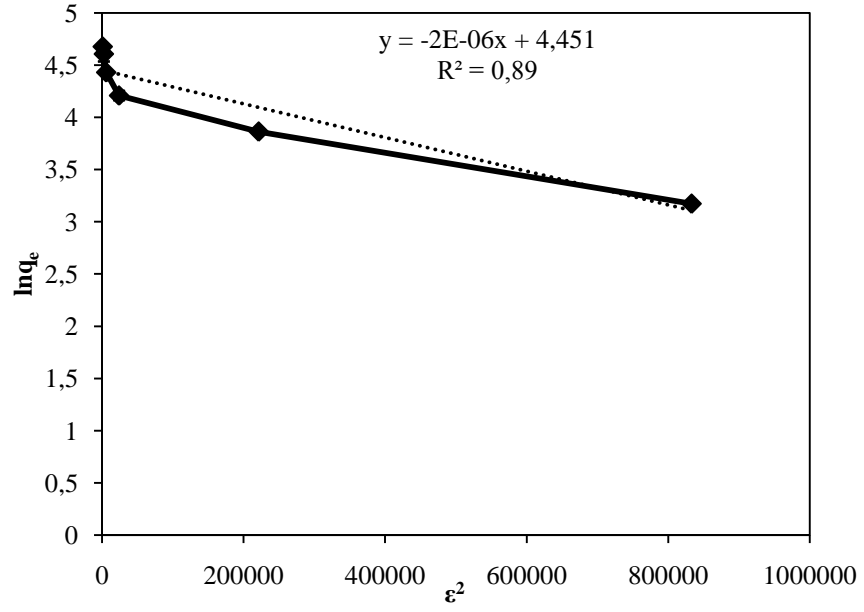


Şekil 8.51. 45 °C'de Metribuzin için Freundlich izoterm grafiği

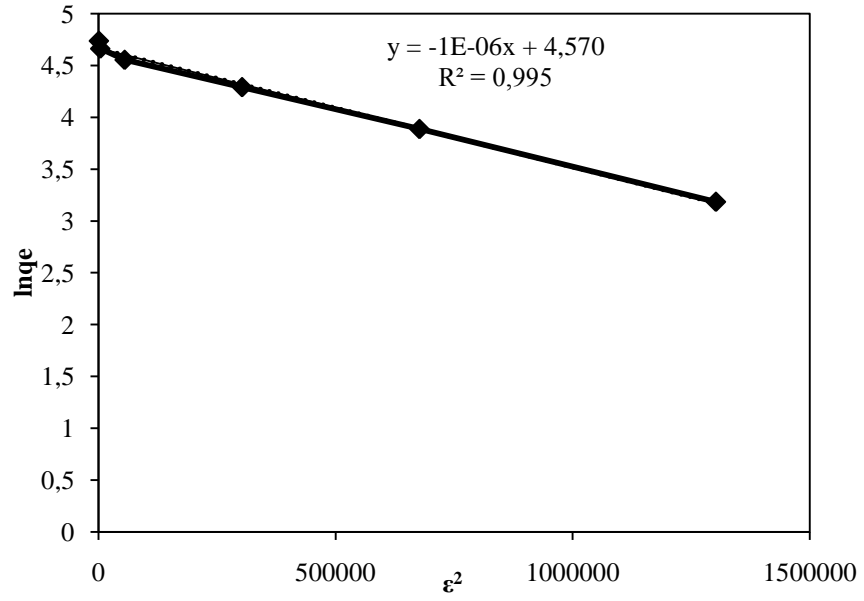
Sulu çözeltilerden Metribuzin adsorpsiyonunda, D-R izoterm modeli için 25, 35 ve 45 °C'de elde edilen veriler Tablo 8.18.'de ve grafiksel gösterim Şekil 8.52.-8.54.'te verilmiştir.

Tablo 8.18. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için D-R izoterm verileri

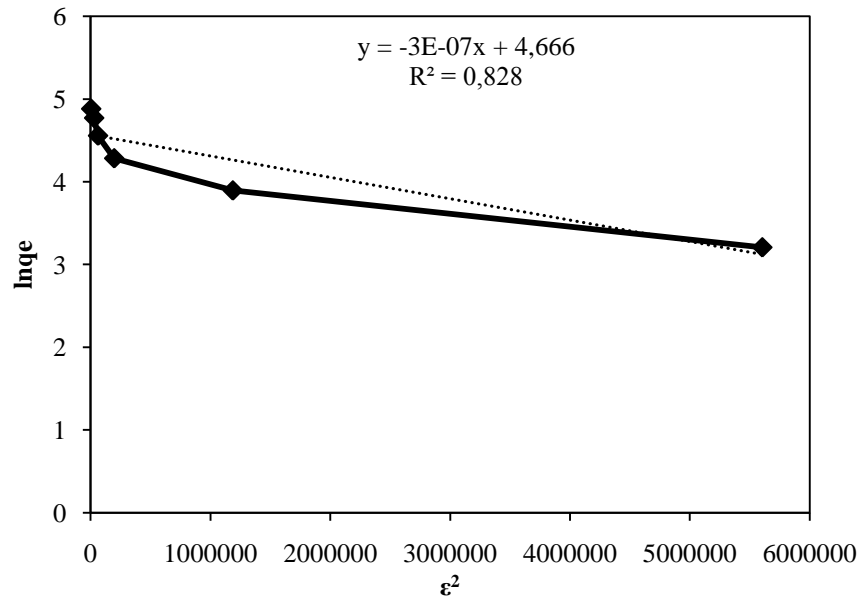
Çözelti sıcaklığı (°C)		25			35			45		
C_0	$\ln q_e$	ϵ^2	Std.S.	$\ln q_e$	ϵ^2	Std.S.	$\ln q_e$	ϵ^2	Std.S.	
50	3,17	833197,6	0,002	3,18	1302446	0,005	3,21	5604338	0,001	
100	3,86	221242,2	0,029	3,89	677229,6	0,002	3,89	1186319	0,004	
150	4,21	23886,78	0,044	4,29	303216,5	0,0004	4,28	196641,2	0,006	
200	4,43	5748,128	0,019	4,55	55490,71	0,016	4,56	61769,92	0,014	
250	4,61	2441,536	0,072	4,66	4063,785	0,008	4,77	29146,82	0,002	
300	4,68	833,2353	0,016	4,74	1171,071	0,012	4,88	4498,634	0,017	



Şekil 8.52. 25 °C'de Metribuzin için D-R izoterm grafiği



Şekil 8.53. 35 °C'de Metribuzin için D-R izoterm grafiği



Şekil 8.54. 45 °C'de Metribuzin için D-R izoterm grafiği

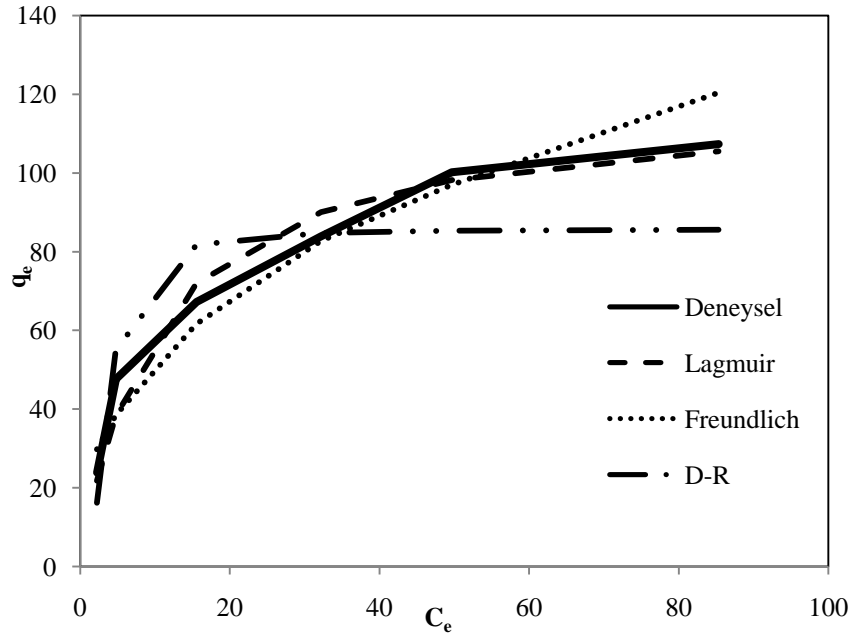
Tablo 8.19. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için adsorpsiyon izoterm verileri

İzoterm türü	Çözelti Sıcaklığı (°C)	Sabitler			
		Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
Langmuir	25	117,65	0,101	0,032-0,165	0,995
	35	120,48	0,244	0,014-0,076	0,996
	45	144,93	0,256	0,013-0,072	0,995
Freundlich			K_F (mg/g)·(L/mg) ^{1/n}	1/n	R^2
	25		21,83	0,384	0,927
	35		32,81	0,334	0,727
45		34,83	0,420	0,958	
D-R		q_m (mg/g)	B (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R^2
	25	85,72	2	0,50	0,89
	35	96,56	1	0,71	0,995
45	106,26	0,3	1,29	0,828	

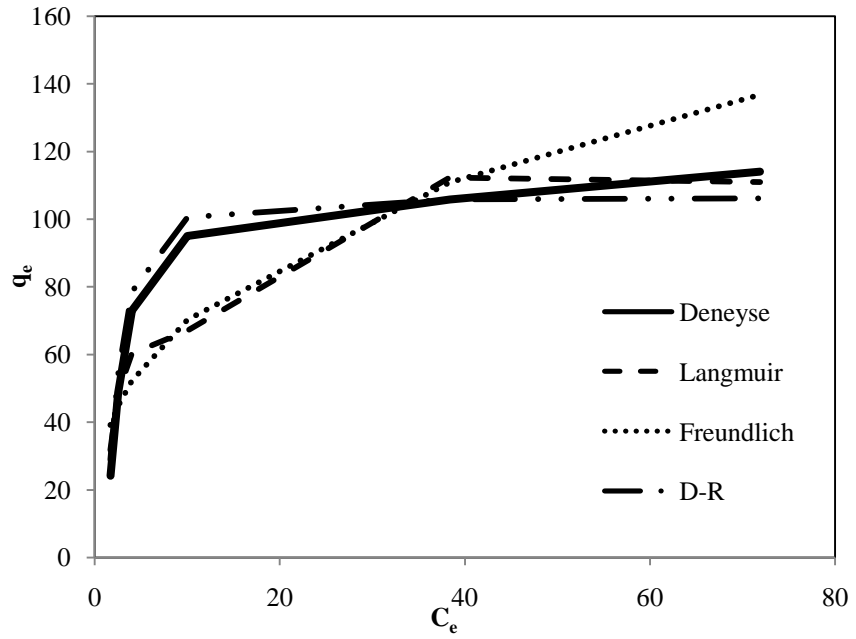
Sulu çözeltilerden Metribuzin'in aktif karbona adsorpsiyonunun için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri için elde edilen sabitler ve her izotermin regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 8.19.'da görülmektedir. Üç çözelti sıcaklığı için deneysel verilerin modele uygunluğunun göstergesi olan regresyon katsayısı (R^2) değerlerinin 1,00'e çok yakın değerleri Langmuir izoterm modelinde olduğu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 değerleri ise 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıkları için sırasıyla 117,65; 120,48 ve 144,93 mg/g olarak belirlenmiştir. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisitinin aksine Metribuzin pestisitinin çözelti sıcaklığının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Bu değişime bakarak adsorpsiyon mekanizmasının endotermik olduğu söylenebilir. Tablo 8.19.'da her üç çözelti sıcaklığında hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Her üç çözelti sıcaklığında Freundlich izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (K_F) değerinin sıcaklık ile arttığı ve Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) aynı eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Bu çalışmada tüm çözelti sıcaklıklarında $1/n$ değeri 0 ile 1 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar Metribuzin'in aktif karbona adsorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir.

Çözelti sıcaklığının 25 °C'den 45 °C'ye artması ile D-R izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_m) değeri 85,72 mg/g değerinden 106,26 mg/g değerine artmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine benzer olarak D-R izoterm modelinde de adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla artmıştır. Metribuzin'in aktif karbona adsorpsiyonu için, farklı çözelti sıcaklıklarında E değerleri 0,50-1,29 kJ/mol değer aralığında bulunmuştur. Bu sonuca göre adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

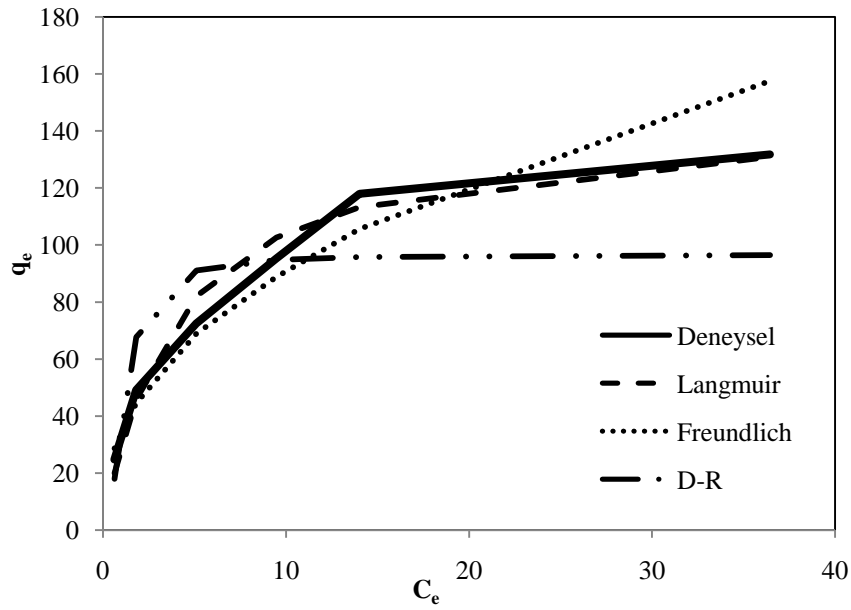
Metribuzin'in aktif karbona adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile elde edilen deneysel verilen karşılaştırılması amacıyla 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için oluşturulan C_e ye karşı q_e değerlerinin grafikleri Şekil 8.55.-8.57.'de verilmiştir.



Şekil 8.55. 25 °C'de Metribuzin için farklı izotermlerin karşılaştırılması



Şekil 8.56. 35 °C'de Metribuzin için farklı izotermlerin karşılaştırılması



Şekil 8.57. 45 °C'de Metribuzin için farklı izotermelerin karşılaştırılması

Bu şekiller incelendiğinde, her üç sıcaklık için Metribuzin'inde aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için tek katmanlı adsorpsiyon eğiliminde olduğu ve Langmuir izoterm modeliyle açıklandığı görülmektedir. Langmuir izoterm modeli için bulunan regresyon katsayısı (R^2) değerleri de bu sonucu desteklemektedir.

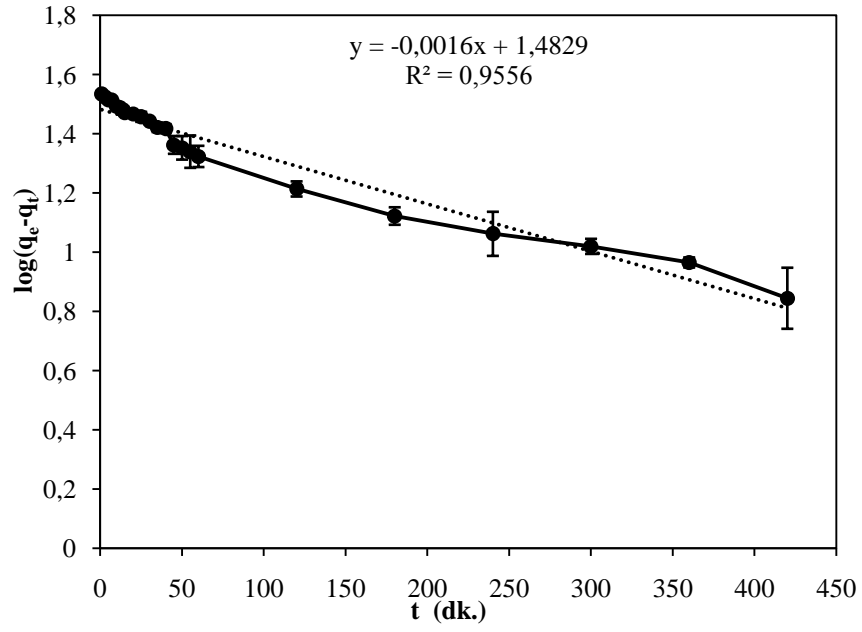
8.5.7. Metribuzin adsorpsiyonu için kinetik çalışmaları

Metribuzin'in aktif karbon üzerine adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasının ve denge süresinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, deneysel olarak elde edilen verilere Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

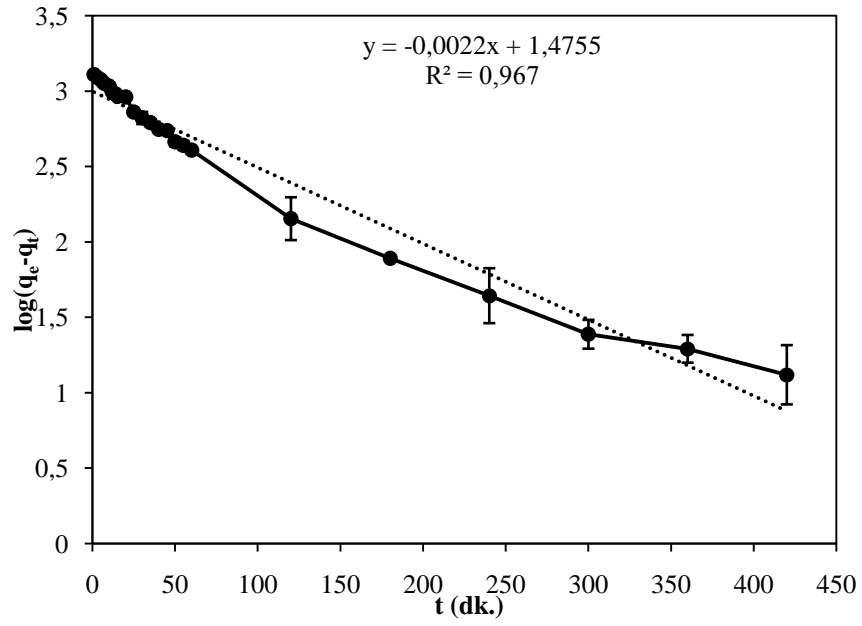
Yalancı I. Mertebe kinetik modeli için 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen deneysel veriler Tablo 8.20.'de, grafiksel gösterimler ise Şekil 8.58.-8.60.'ta verilmiştir.

Tablo 8.20. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Yalancı I. Mertebeden kinetik verileri

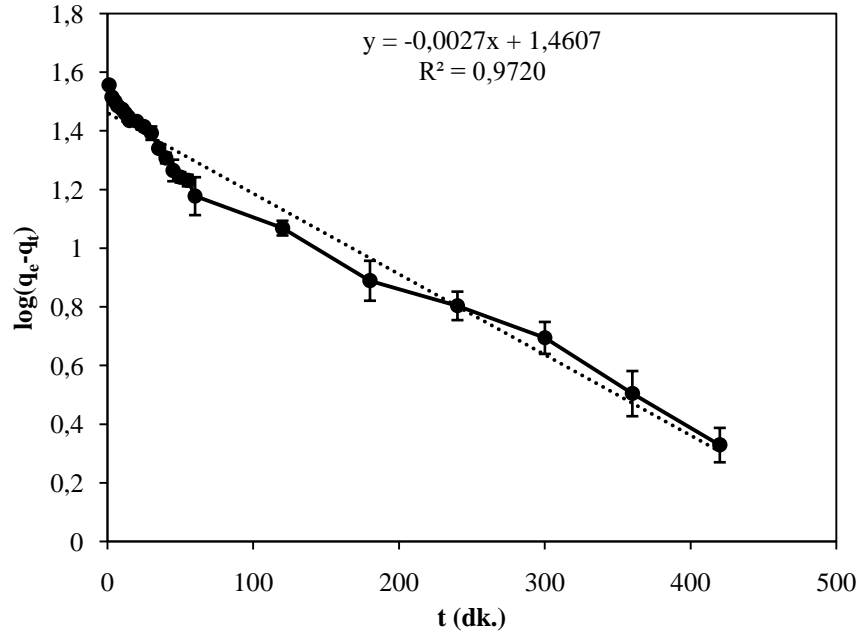
Zaman (dk.)	Çözelti Sıcaklığı (°C) 25		35		45	
	log(q _e -q _t)	Std.S.	log(q _e -q _t)	Std.S.	log(q _e -q _t)	Std.S.
1	1,534	0,009	3,108	0,001	1,557	0,002
3	1,523	0,008	3,090	0,001	1,516	0,007
5	1,514	0,007	3,074	0,001	1,501	0,005
7	1,514	0,007	3,051	0,006	1,485	0,001
10	1,494	0,003	3,032	0,018	1,474	0,009
12	1,487	0,011	2,994	0,003	1,461	0,001
14	1,480	0,011	2,978	0,010	1,449	0,011
15	1,472	0,008	2,964	0,017	1,435	0,010
20	1,467	0,007	2,959	0,018	1,433	0,009
25	1,458	0,017	2,860	0,025	1,415	0,010
30	1,442	0,002	2,821	0,040	1,393	0,023
35	1,422	0,016	2,789	0,022	1,341	0,002
40	1,418	0,015	2,745	0,020	1,308	0,018
45	1,363	0,030	2,737	0,021	1,266	0,037
50	1,353	0,040	2,662	0,031	1,242	0,017
55	1,340	0,055	2,640	0,030	1,231	0,020
60	1,324	0,036	2,608	0,023	1,178	0,065
120	1,214	0,026	2,154	0,142	1,069	0,025
180	1,122	0,030	1,890	0,018	0,889	0,068
240	1,062	0,074	1,643	0,182	0,804	0,049
300	1,020	0,025	1,387	0,096	0,694	0,055
360	0,966	0,017	1,291	0,092	0,505	0,077
420	0,845	0,103	1,119	0,196	0,329	0,059



Şekil 8.58. 25 °C'de Metribuzin için Yalancı I. Mertebe grafiği



Şekil 8.59. 35 °C'de Metribuzin için Yalancı I. Mertebe grafiği

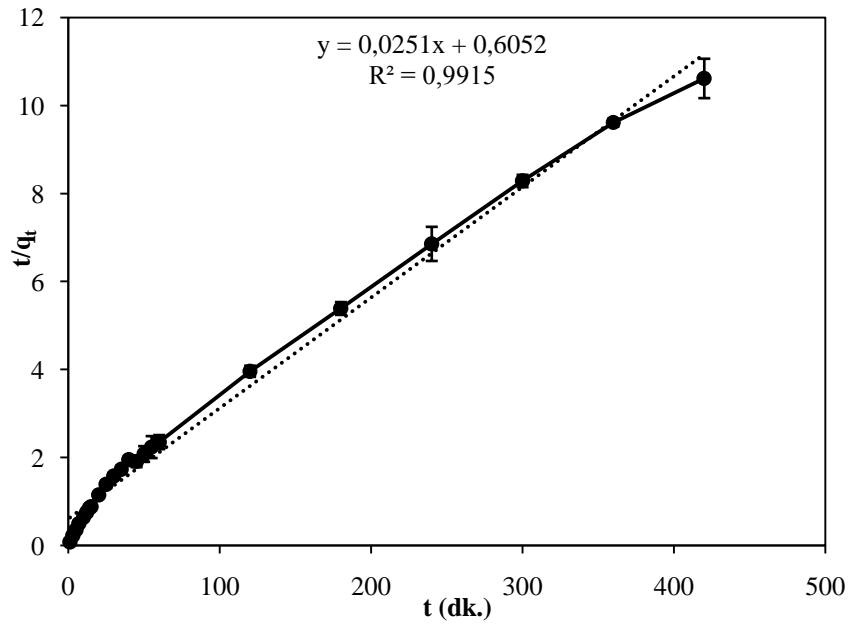


Şekil 8.60. 45 °C'de Metribuzin için Yalancı I. Mertebe grafiği

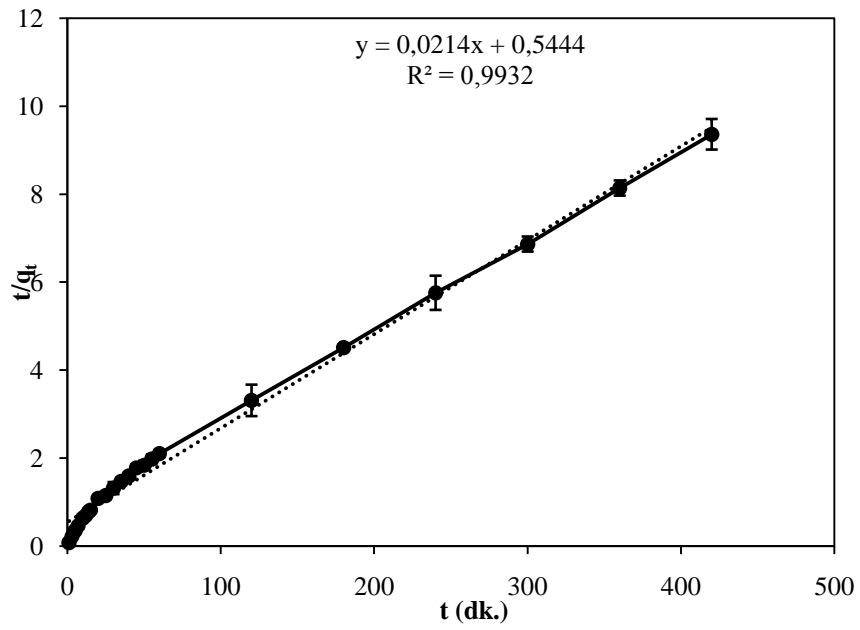
Yalancı II. Mertebe kinetik modeli için 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen deneysel veriler Tablo 8.21.'de, grafiksel gösterimler ise Şekil 8.61.-8.63.'te verilmiştir.

Tablo 8.21. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Yalancı II. Mertebeden verileri

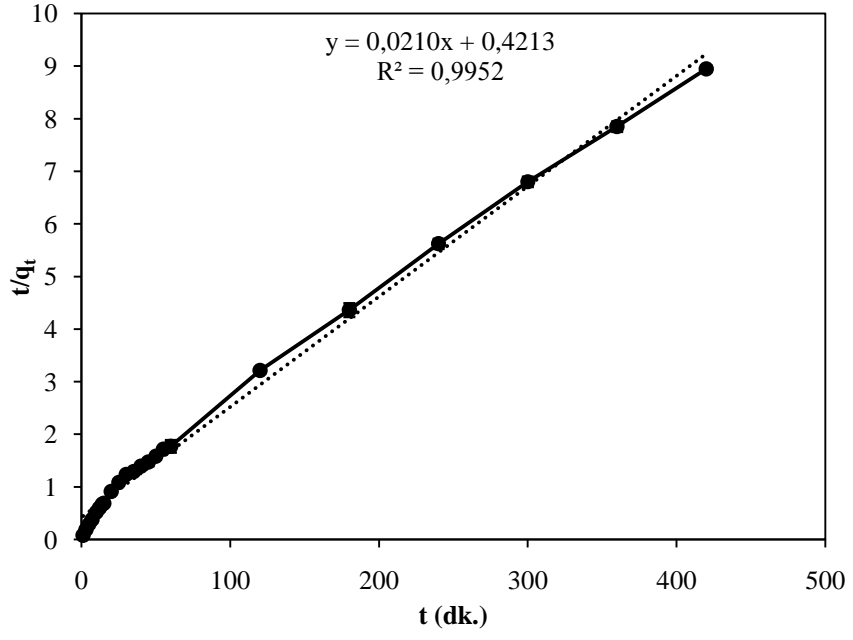
Çözelti Sıcaklığı (°C)	25		35		45	
	t/qt	Std. S.	t/qt	Std. S.	t/qt	Std. S.
Zaman (dk.)						
1	0,080	0,005	0,077	0,001	0,077	0,001
3	0,226	0,011	0,220	0,002	0,184	0,006
5	0,358	0,013	0,350	0,003	0,288	0,006
7	0,499	0,020	0,461	0,014	0,378	0,001
10	0,644	0,009	0,631	0,055	0,518	0,016
12	0,753	0,037	0,693	0,010	0,594	0,003
14	0,851	0,041	0,783	0,030	0,668	0,024
15	0,880	0,027	0,817	0,054	0,687	0,019
20	1,153	0,031	1,081	0,073	0,910	0,022
25	1,391	0,086	1,150	0,082	1,083	0,027
30	1,579	0,009	1,315	0,138	1,233	0,066
35	1,731	0,083	1,466	0,076	1,288	0,005
40	1,950	0,087	1,593	0,070	1,391	0,041
45	1,910	0,129	1,777	0,078	1,471	0,075
50	2,081	0,178	1,836	0,102	1,582	0,035
55	2,238	0,250	1,980	0,101	1,716	0,042
60	2,351	0,160	2,101	0,078	1,771	0,117
120	3,961	0,126	3,309	0,358	3,212	0,058
180	5,388	0,145	4,510	0,042	4,361	0,129
240	6,856	0,388	5,754	0,389	5,620	0,094
300	8,286	0,140	6,862	0,171	6,799	0,096
360	9,614	0,093	8,136	0,172	7,848	0,097
420	10,616	0,447	9,357	0,348	8,946	0,055



Şekil 8.61. 25 °C'de Metribuzin için Yalancı II. Mertebe grafiği



Şekil 8.62. 35 °C' de Metribuzin için Yalancı II. Mertebe grafiği

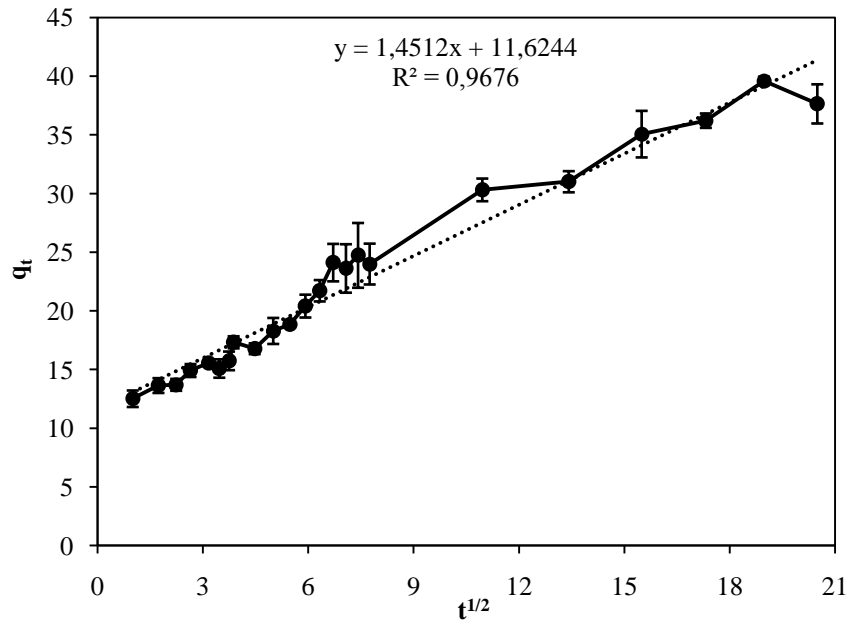


Şekil 8.63. 45 °C'de Metribuzin için Yalancı II. Mertebe grafiği

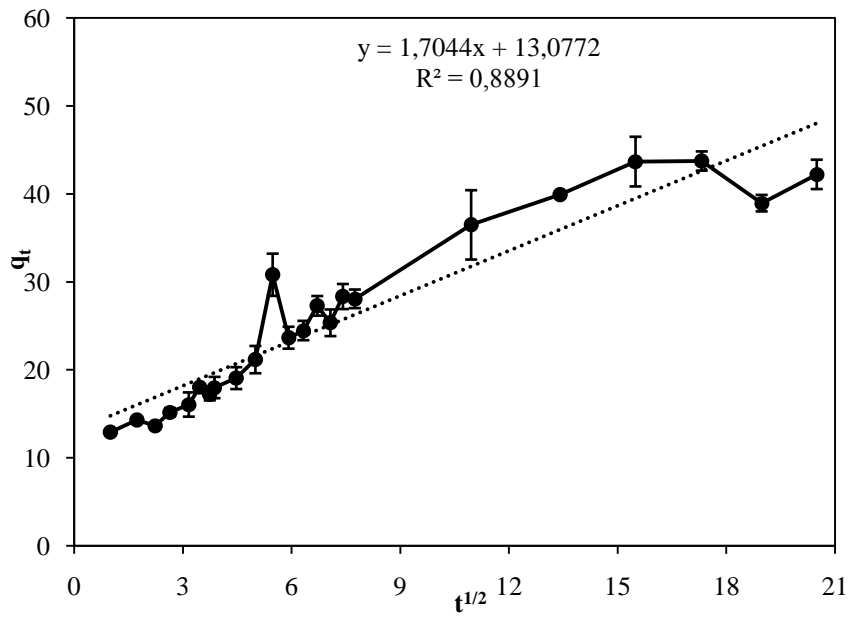
Partikül İçi Difüzyon kinetik modeli için 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen deneysel veriler Tablo 8.22.'de, grafiksel gösterimler ise Şekil 8.64.-8.66.'da verilmiştir.

Tablo 8.22. Farklı sıcaklıklarda Metribuzin için Partikül İçi Difüzyon verileri

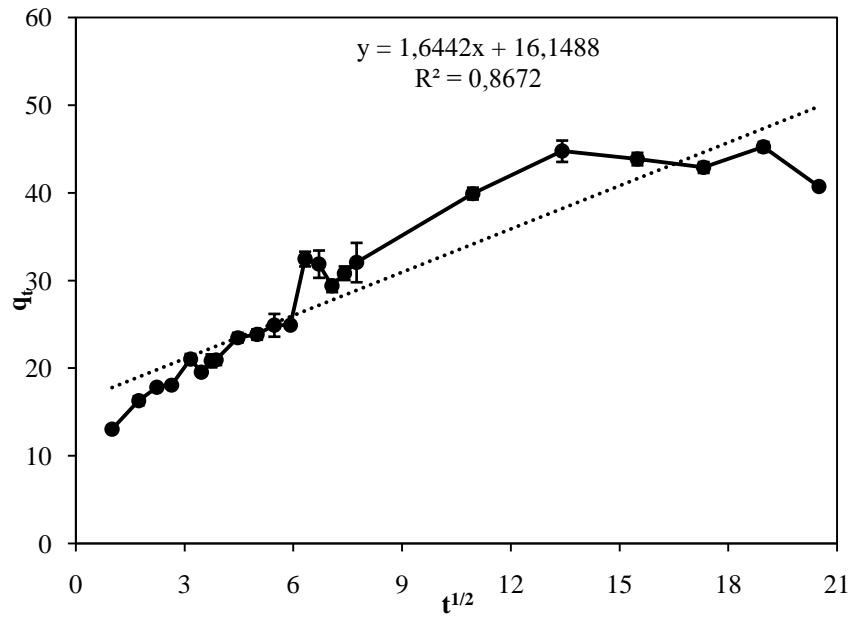
Çözelti Sıcaklığı (°C)		25		35		45	
Zaman (dk.)	$t^{1/2}$	q_t	Std. S.	q_t	Std. S.	q_t	Std. S.
1	1,000	12,513	0,704	12,915	0,117	13,036	0,180
3	1,732	13,635	0,631	14,299	0,099	16,282	0,532
5	2,236	13,699	0,505	13,654	0,108	17,813	0,334
7	2,646	14,917	0,550	15,179	0,469	18,080	0,045
10	3,162	15,549	0,217	16,052	1,380	21,014	0,604
12	3,464	15,089	0,785	18,061	0,244	19,522	0,090
14	3,742	15,740	0,794	17,200	0,676	20,836	0,740
15	3,873	17,321	0,514	17,985	1,209	20,969	0,613
20	4,472	16,773	0,460	19,056	1,245	23,482	0,541
25	5,000	18,291	1,109	21,161	1,551	23,833	0,586
30	5,477	18,858	0,108	30,804	2,399	24,892	1,299
35	5,916	20,408	0,974	23,648	1,245	24,892	0,099
40	6,325	21,716	0,911	24,464	1,100	32,449	0,839
45	6,708	24,114	1,596	27,270	1,118	31,862	1,560
50	7,071	23,616	2,065	25,344	1,515	29,375	0,704
55	7,416	24,732	2,760	28,329	1,425	30,829	0,776
60	7,746	23,992	1,741	28,068	1,055	32,047	2,246
120	10,955	30,313	0,965	36,473	3,941	39,917	0,676
180	13,416	31,008	0,902	39,917	0,370	44,745	1,218
240	15,492	35,064	1,984	43,667	2,823	43,852	0,713
300	17,321	36,212	0,613	43,731	1,091	42,889	0,622
360	18,974	39,598	0,361	38,941	0,938	45,236	0,568
420	20,494	37,640	1,669	42,213	1,669	40,708	0,289



Şekil 8.64. 25 °C'de Metribuzin için Partikül İçi Difüzyon grafiği



Şekil 8.65. 35 °C'de Metribuzin için Partikül İçi Difüzyon grafiği



Şekil 8.66. 45 °C'de Metribuzin için Partikül İçi Difüzyon grafiği

Sulu çözeltilerden Metribuzin'inde aktif karbona adsorpsiyonunda Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon modelleri için elde edilen sabitler Tablo 8.23.'te verilmiştir.

Tablo 8.23. incelendiğinde, Yalancı I. Mertebe Kinetik modeli için hız sabiti değerleri sıcaklık ile artmış ve $0,0037 \text{ dk}^{-1}$ 'dan $0,0062 \text{ dk}^{-1}$ değerine ulaştığı görülmektedir. Bu kinetik modele göre hesaplanan birim adsorban için denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) deneysel olarak elde edilen değerlerden oldukça farklı bulunmuştur. Bu sonuçlar, sulu çözeltilerden Metribuzin'in aktif karbona adsorpsiyon mekanizmasının Yalancı I. Mertebe kinetik model ile açıklanamayacağını göstermektedir.

Yalancı II. Mertebe kinetik modeline göre hesaplanan q_e değerlerine bakıldığında ise 25, 35 ve 45 °C çözelti sıcaklıkları için sırasıyla 39,84; 46,73 ve 47,62 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu değerlerin deneysel olarak bulunan q_e (46,69; 48,73 ve 49,09 mg/g) değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yalancı II. Mertebe kinetik model için elde edilen regresyon katsayıları da ($R^2=0,991-0,995$) bu sonucu desteklemektedir. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit benzer olarak Metribuzin'in aktif

karbona adsorpsiyon mekanizmasının Yalancı II. Mertebe kinetik modele uygun olduğu görülmektedir.

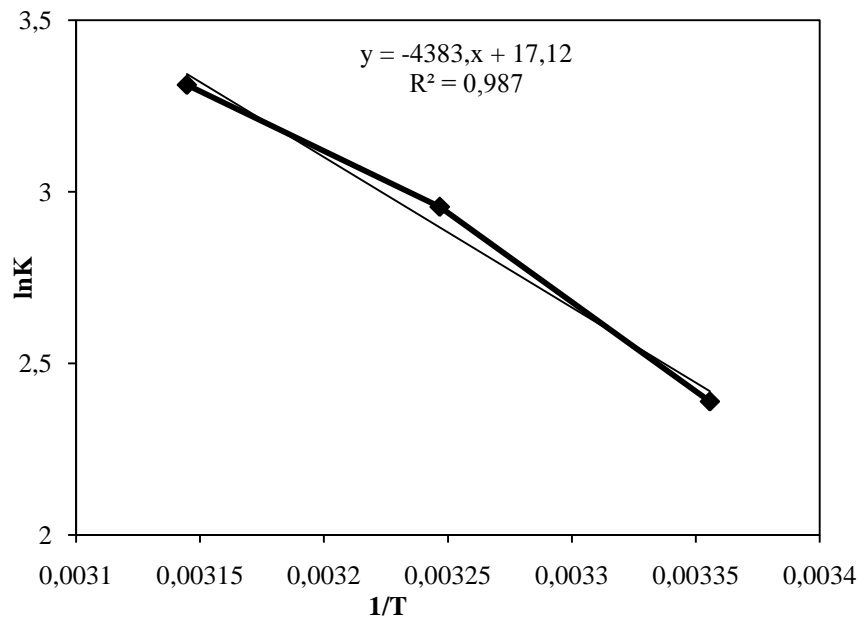
Metribuzin'in aktif karbona adsorpsiyonunda farklı çözelti sıcaklıklarında çizilen eğrilerin (Şekil 8.64.-8.66.) orijinden geçmediği ve adsorpsiyon mekanizmasının hız kontrol basamağının sadece Partikül İçi Difüzyon ile değil farklı mekanizmalar ile de kontrol edildiğini göstermektedir (Gündoğdu ve ark., 2012; Güneş, 2016). Ayrıca, çözelti sıcaklığının artması ile sınır tabaka kalınlığını ifade eden C (mg/g) değeri artış göstermiş ve 11,62 mg/g'dan 16,14 mg/g değerine ulaşmıştır.

Tablo 8.23. Farklı sıcaklıklarında Metribuzin için kinetik parametreler

Çözelti Sıcaklığı(°C)	25	35	45
$q_{e,d}$ (mg/g)	46,69	48,73	49,09
Yalancı I. Mertebe			
k_1 (dak ⁻¹)	0,004	0,005	0,006
$q_{e,h}$ (mg/g)	30,40	29,89	28,89
R^2	0,955	0,968	0,972
Yalancı II. Mertebe			
k_2 (m ^{gg⁻¹} dak ⁻¹)	0,042	0,039	0,050
$q_{e,h}$ (mg/g)	39,84	46,73	47,62
R^2	0,991	0,993	0,995
Partikül İçi Difüzyon			
k_p (m ^{gg⁻¹} dak ⁻¹)	1,451	1,704	1,644
C (mg/g)	11,62	13,08	16,15
R^2	0,967	0,889	0,867

8.5.8. Metribuzin adsorpsiyonu için termodinamik hesaplamalar

Metribuzin'in aktif karbona adsorpsiyonu için elde edilen veriler kullanılarak $1/T$ (K) değerlerine karşılık $\ln K$ (C_e/q_e) değerleri için çizilen grafik Şekil 8.67.'de verilmiştir. Bu grafikte elde edilen doğru denkleminde yararlanılarak hesaplanan ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri Tablo 8.24.'te verilmiştir.



Şekil 8.67. Metribuzin için termodinamik grafiği

Tablo 8.24. Metribuzin için termodinamik parametreler

Çözelti Sıcaklığı (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-5,9		
308	-7,3	36,4	142,34
318	-8,2		

Tablo 8.24.'teki sonuçlara göre her üç çözelti sıcaklığındaki Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve -20 ve 0 kJ/mol arasında yer alması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Ayrıca Gibbs Serbest enerji mutlak değerinin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu durum, 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin aksine Metribuzin'in aktif karbona

adsorpsiyonun daha yüksek sıcaklıklarda daha etkin olarak gerçekleşeceğini göstermektedir. Hesaplanan serbest entalpi ($\Delta H^\circ=36,4$ kJ/mol) değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. Düzensizliğin bir ölçüsü olan Serbest Entropi değeri (ΔS°) 142,34 j/mol.K olarak hesaplanmıştır. Serbest entropi değişiminin pozitif değeri, sistemin düzensizliğinin arttığı ile açıklanabilir (Sezer, 2010; Angın, 2014a).

BÖLÜM 9. SONUÇLAR

Pirina, zeytinyağı üretiminde önemli bir yere sahip olan Türkiye 'de her yıl oldukça fazla miktarda olan ve çevresel sorunlara sebep olan endüstriyel bir atıktır. Hem pirinanın çevreye olan zararlı etkilerini azaltmak hemde ekonomiye kazandırılmak için özellikle ekosistemde kirliliğe yol açan maddelerin gideriminde kullanılan aktif karbonun hammaddesi olarak değerlendirmek mümkündür. Böylece kullanılan hammaddenin atık olması sebebiyle aktif karbon üretim maliyetini de düşürmektedir.

Çalışma kapsamında, ilk aşamada zeytinyağı fabrika katı atığı pirinadan aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, ikinci aşamada ise koşulları belirlenen aktif karbon ile 2,4 Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) ve Metribuzin pestisitlerinin aktif karbona adsorpsiyonu çalışılmıştır.

Aktivasyon sıcaklığının aktif karbon özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 3/1 çinko klorür ($ZnCl_2$) oranında kimyasal emdirilen pirindan 500; 600; 700; 800 ve 900 °C aktivasyon sıcaklıklarında aktif karbonlar üretilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı 500 °C'den 900 °C'ye artarken verim değeri %29,99'dan %14'e düşmüştür.

Farklı aktivasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların karakterizasyonu amacıyla nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları belirlenmiş, yüzey alanı analizi ile Fourier Transform Infrared (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiş, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır. Aktivasyon sıcaklığı 500 °C'den 900 °C'ye artarken aktif karbonların sabit karbon oranı %59,10'dan %76,47'ye yükselmiş nem içeriği oranı %3,21'den %1,99'a, uçucu madde oranı %40,74'ten %23,53'e düşmüştür. Aktif karbonların kül içeriği ise %0,17-0,25 aralığında tespit edilmiştir. Optimum koşulları belirlemede en önemli faktör olan yüzey özelliklerinin tespiti için

yapılan analizlerden BET yüzey alanı değerinin 500°C sıcaklıkta 837,38 m²/g değerinden 800°C sıcaklıkta 1418 m²/g değerine yükseldiği, 900°C değerinde ise 1392 m²/g değerine düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar için en yüksek yüzey alanına 800°C aktivasyon sıcaklığında 1418 m²/g değeri ile ulaşılmıştır. Ayrıca sıcaklıkla paralel olarak gözenek boyutunun arttığı gözlenmiştir. FTIR spektrumlarının üretilen tüm aktif karbonlar için benzer olduğu görülmüştür. Aktif karbonlarda aktivasyon işlemi sonrasında sıcaklığın etkisi ile alifatik yapının azaldığı karbonil ve karboksil grupları ise varlığını koruduğu gözlenmiştir.

2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) ve Metribuzin pestisit türlerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu gerçekleştirmek amacıyla 800 °C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbent miktarı, çözelti pH'ı, çözelti sıcaklığı, başlangıç derişimi ve temas süresinin adsorpsiyon süreci üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler ile izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich), adsorpsiyon mekanizması için kinetik modelleri (Yalancı I. Mertebe, Yalancı II. Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon) ve termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° , ΔG°) hesaplanmıştır.

Adsorbent miktarı 0,1 g/100mL'den 0,8 g/100mL'ye yükselirken 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisitinin giderimi %85,19'dan %99,14'e ve Metribuzin pestisitinin giderimi % 86,85'ten %96,88'e yükselmiştir. Her iki pestisit için giderim yüzdesi 0,2g/100mL'den sonrada bir miktar artış göstermiştir. Ancak bu artış ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyon çalışmalarında 0,2 g/100mL optimum adsorbent miktarı olarak kullanılmıştır.

Çözelti pH'sının etkisi incelendiğinde, 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisitinin asidik ortamlarda gideriminin yüksek olduğu Metribuzin pestisitinin ise bazik ortamlarda gideriminin yüksek olduğu görülmüştür. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit orijinal pH'sında (pH=6,22) giderim %98,16 iken Metribuzin orijinal pH'sında (pH= 9,20) giderim %97,00 bulunmuştur. Her iki pestisitinin orijinal pH'larında giderimin

yüksek olduğu ve çözelti pH'nın sürekli olarak ayarlanmasından oluşabilecek hataları bertaraf etmek amacıyla orijinal pH'ları optimum pH olarak seçilmiştir.

Çözelti sıcaklığı 25 °C'den 45 °C'ye yükselirken 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisitinin aktif karbona adsorpsiyonun azaldığı, Metribuzin pestisitinin ise aktif karbona adsorpsiyonun arttığı görülmüştür.

Temas süresi arttıkça 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin giderim değerleri artmıştır. Dengeye gelme süresi 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için 300 dk bulunurken Metribuzin için 420 dk bulunmuştur.

2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin aktif karbona adsorpsiyonunda her iki pestisit Langmuir izoterm modeline uygun bulunmuştur. 25, 35 ve 45°C çözelti sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) değerleri 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için sırasıyla 128,21; 125,0 ve 123,46 mg/g olarak hesaplanırken Metribuzin için sırasıyla 117,65; 120,48 ve 144,93 mg/g olarak hesaplanmıştır. Çözelti sıcaklığı artarken 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin adsorpsiyon kapasitesi azalmış, Metribuzin'in ise adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. İki pestisit için Langmuir denge sabiti olan R_L değerleri 0-1 arasında bulunmuş ve aktif karbona adsorpsiyon mekanizmalarının uygun olduğu görülmüştür.

Freundlich izoterm modeli için 25, 35 ve 45°C çözelti sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasitesi (K_F) değerleri 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için sıcaklık artarken azalmış, Metribuzin için ise sıcaklık artarken artmıştır. Freundlich izoterm modelinde hesaplanan $1/n$ değerleri her iki pestisit için 0 ile 1 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar yüzeyin heterojen olduğunu göstermektedir.

Dubin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinde tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için çözelti sıcaklığı artarken 106,03 mg/g'dan 97,81 mg/g değerine azalmış, Metribuzin için ise 72 mg/g'dan 106,26 mg/g değerine artmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E) her iki pestisit için 8 kJ/mol'ün altındaki

değerlerde bulunmuş ve değerlere göre adsorpsiyon işlemleri fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleşmiştir.

Yalancı I. Mertebe kinetik modeline göre hesaplanan birim adsorban için hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitleri için deneysel olarak elde edilen değerlerden oldukça farklı bulunmuştur. Bu nedenle her iki pestisit için adsorpsiyon kinetiği Yalancı I. Mertebe kinetik model ile açıklanamamıştır.

2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamasında hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine uyumluluğu Yalancı II. Mertebe kinetik modelinde olduğu görülmüştür. Çözelti sıcaklığı 25 °C'den 45 °C'ye yükselirken hesaplanan q_e değerleri 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için 48,78 mg/g'dan 48,08 mg/g'a azalırken, Metribuzin için ise değer 39,84 mg/g'dan 47,62 mg/g'a artmıştır.

Partikül İçi Difüzyon modelinde 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitlerinin grafik eğrilerinin orijinden geçmediği görülmüştür. Bu durum, adsorpsiyon mekanizmasının hız kontrol basamağının sadece Partikül İçi Difüzyon ile değil farklı mekanizmalar ile de kontrol edildiğini göstermektedir.

2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin pestisitleri için hesaplanan termodinamik değerlerden Gibbs Serbest enerji (ΔG°) değerlerinin -20 ve 0 arasında negatif değerlerde olduğu görülmüştür. Bu değerler her iki pestisit için adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve fiziksel adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için Gibbs Serbest enerjisinin mutlak değerinin sıcaklıkla azalması adsorpsiyonun daha düşük sıcaklıklarda daha etkin olarak gerçekleşeceğini göstermektedir. Metribuzin için ise Gibbs serbest enerjisinin mutlak değerinin sıcaklıkla artması daha yüksek sıcaklıklarda daha etkin olarak gerçekleşeceğini göstermektedir. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için serbest entalpi değeri (ΔH°) -19,54 kJ/mol olarak hesaplanmış ve adsorpsiyon işlemini ekzotermik koşullarda gerçekleştiği görülmüştür. Metribuzin için ise 36,4 kJ/mol değerinde

hesaplanan serbest entalpi değeri (ΔH°), sistemin endotermik olduğunu göstermektedir. serbest entropi değeri (ΔS°) 2,4-Diklorofenoksi asetik asit için $-36,96 \text{ j /mol.K}$ değerini alırken Metribuzin için ise $142,34 \text{ j /mol.K}$ değerini almıştır. Serbest entropi değişiminin negatif değeri 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyon sisteminde düzensizliğin azaldığını, pozitif değeri ise Metribuzin adsorpsiyon sisteminin düzensizliğinin arttığını göstermektedir.

Sulu çözeltilerden 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisitinin aktif karbon ile gideriminde farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında, şeker pancarından elde edilen aktif karbon için $90,90 \text{ mg/g}$ (Sezer, 2010), filtre kağıdından elde edilen aktif karbon için $77,13 \text{ mg/g}$ (Khoshnood ve Azizian, 2012); gübre fabrikası atığından elde edilen aktif karbon için $212,10 \text{ mg/g}$ (Gupta ve ark., 2006); mısır koçanından elde edilen aktif karbon için $300,17 \text{ mg/g}$ (Njoku ve Hammed, 2011); ticari aktif karbon için $181,82 \text{ mg/g}$ (Salman ve Hammed, 2010); hurma çekirdeğinden elde edilen aktif karbon için $238,10 \text{ mg/g}$ (Hammed ve ark., 2009); sententezlenmiş karbon-SBA-15 için $140,05 \text{ mg/g}$ (Momčilović ve ark., 2013); gözenekli karbon (Fe/OMC) için $300,42 \text{ mg/g}$ (Tang ve ark., 2015) ve modifiye aktif karbon için $47,39 \text{ mg/g}$ (Chingombe ve ark., 2006) olarak bulunmuştur. Bu çalışmada zeytinyağı fabrikası katı atığı olan pirinadan üretilen aktif karbonun 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyon kapasitesi ise $129,87 \text{ mg/g}$ olarak tespit edilmiş olup literatürdeki veriler ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür.

Benzer şekilde, sulu çözeltilerden Metribuzin pestisitinin aktif karbon ile gideriminde yine farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında ise, şeker pancarından üretilen aktif karbon için $76,92 \text{ mg/g}$ (Sezer, 2010), kömür yanma atığı uçucu kül için $0,56 \text{ mg/g}$ (Singh, N., 2009) ve granül aktif karbon için 210 mg/g (Kitous, ve ark., 2009) olduğu görülmektedir. Metribuzin için bu çalışma kapsamında pirinadan elde edilen aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi $144,93 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuş olup, yine literatürdeki veriler ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür.

3:1 oranında çinko klorür emdirilen zeytinyağı fabrika katığı atığı pirinadan 800 °C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) ve Metribuzin pestisitlerinin sulu çözeltilerde gideriminde etkili olduğu görülmüştür. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit pestisiti için adsorpsiyonun daha düşük sıcaklıklarda daha etkin olarak gerçekleşeceği, Metribuzin pestisitinde ise adsorpsiyonun daha yüksek sıcaklıklarda daha etkin olarak gerçekleşeceği söylenebilir.

Ülkemiz dünya zeytinyağının %8'lik kısmını karşılayarak dünyada zeytinyağı üretiminde 5. sırada yer almaktadır. Zeytinyağı üretiminden sonra çok fazla miktarda katı atık (pirina) oluşmaktadır. Pirinanın işlenip tekrar ekonomiye kazandırılması, çevre ve insan sağlığını koruma açısından zararsız hale getirilmesi önem arz etmektedir. Bu kapsamda, pirinadan kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretiminin endüstriyel boyutta gerçekleştirilmesi hem ülke ekonomisine katkı sağlayacak, hem de çevresel bir kirliliğin daha değerli bir ürüne dönüştürülerek bertarafı sağlanmış olacaktır. Endüstriyel boyutta aktif karbon üretim tesislerinin, özellikle zeytinyağı üretim tesisleri yakınında inşa edilmesi de üretim maliyeti açısından avantaj sağlayacaktır. Zeytinyağı prosesi katı atığı olan pirinadan elde edilen aktif karbonun 2,4-Diklorofenoksi asetik asit ve Metribuzin gibi ekosistemi tehdit eden kirliliklerin giderilmesindeki verimlilikleri yapılan çalışmanın önemini bir kat daha arttırmaktadır.

Sonuç olarak, yapılan çalışma pirinadan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun, atık sulardan pestisitlerin gideriminde etkin olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar ve diğer gıda endüstrisi katı atık potansiyelleri göz önünde bulundurulduğunda, çok daha düşük maliyetli aktif karbon üretimi ve önemli bir çevre sorunu olan atık sulardan kirliliklerin giderilmesi mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- Akdoğan, M. 2013. Tütün tarla atığı ve tütün tarla atığı aktif karbonlarının, atıksulardan boyar madde, fenol ve pestisit gideriminde kullanılması. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Aksu, Z. ve Kabasakal, E. 2004. Batch adsorption of 2,4-Dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-d) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation And Purification Technology*, 35(3):223-240.
- Aksu, Z., Tatlı, A.İ., Ve Tunç, Ö. 2008. A comparative adsorption/biosorption study of acid blue 161: effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal*, 142, 28-39.
- Alam, J. B., Dikshit, A. K. ve Bandyopadhyay M. 2005. Evaluation Of Thermodynamic Properties Of Sorption Of 2,4-D And Atrazine By Tire Rubber Granules. *Separation And Purification Technology*, 42(1):85-90.
- Altıkat, A., Turan, T., Ekmekyapar, F., Bingül, Z. 2009. Türkiye’de pestisit kullanımı ve çevreye olan etkileri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 40 (2), 87-92.
- Altıntığ, E. ve Kirkil, Ş. 2016. Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocomposites produced from wild chestnut shell by ZnCl₂ activation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 63, Pages 180–188.
- Angın, D. 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake *BioresourceTechnology* 128, 593–597.
- Angın, D. 2014a. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 168, 259-266.
- Angın, D. 2014b. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *FUEL*, 115, 804-811.

- Anonim. 2001. Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu Tarım İlaçları Alt Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2591-ÖİK 603, Ankara.
- Arami-Niya, A., Daud W. M. A. W. ve Mjalli, F.S. 2010. Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by $ZnCl_2$ and physical activation for methane adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89,197-203.
- Arslan, H. 2007. Kesikli reaktörde fotokatalitik proseslerle pestisit giderimi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Arslan, S. 2009. Bitkisel kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Arslan-Duru, A. ve Kaya, Ş. 2015. Zeytin Posası Silajının Hayvan Beslemede Kullanım Olanakları. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*. 20(1):64-71.
- Arslanoğlu Işık, H. 2012. Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Avcı, B., B. 2016. Zeytinyağı üretimi atıklarının Tekstil boyacılığında kullanım olanaklarının araştırılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Aygün, A. 2002. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Aygün, A., Yenisoy-Karakas, S., And Duman, I. 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Micropor Mesopor Mater.*, 66,189–195.
- Ayrancı, E. ve Hoda, N. 2004. Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and Atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth, *Journal Of Hazardous Materials*, B112:(1-2)163-168.
- Aytan, N. 2010. Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Ballı, H. 2014. Zeytinyağı sanayi katı atıklarının şeker pancarı posası ile silolanabilme olanaklarının araştırılması. Mustafa Kemal Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Bansal, R.C. ve Goyal, M. 2005. Activated Carbon Adsorption, Crc Press, Taylor and Francis, London.
- Başaran, M. S. ve Serim, A. T. 2010. Herbisitlerin toprakta parçalanması. Selçuk Üniversitesi Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 24 (2), 54-61.
- Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y., Jung, W., Lee, S., Kim, S., Lee, G., Suk, H., Kim, H., Min, B., Kim, S., Jeon, B., Kang, J. 2008. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activates carbon. Seperation Science And Technology, 43, 886-907.
- Boumaza, S., Kaouah, F., Berrama, T., Trari, M., Bendjama, Z. 2012. Optimization of preparation conditions for activated carbon from waste materials of agricultural origin for the removal of basic Red 46. Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems, 118, 311–316.
- Burçak, A., İlaç, Alet Ve Toksikoloji Araştırmaları. 2014. Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı.
- Canik, F., Ve Yüksel, N. 2012. Gıda Güvenliği Ve Pestisitler. Tepge Bakış, Sayı:14/Nüsha:4.
- Chandra T. C., Mirna M. M., Sunarso J., Sudaryanto Y. ve Ismadji S. 2009. Activated carbon from durian shell: preparation and characterization. J Taiwan Inst Chem Eng 40:457–62.
- Chingombe, P. Saha, B. ve Wakeman, R.J. 2006. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water, Metribuzin removal with electro-activated granular carbon, J. Colloid. Int. Sci., 297, 434–442.
- Çeşmeli, Ç. 2011. Sentetik kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Çıtak, D. 2006. Zeytinyağı ve pirina yağındaki bap kirliliğinin HPLC ile tespiti, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Dağdelen, S. 2012. Remazol Brilliant Blue R boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için zeytin posasının (pirina) adsorbent olarak kullanımının araştırılması. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- Dabrowski, A. 2001. Adsorption-from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 93, 135-224.
- Demiral, H., Gündüzoglu, G. 2010. Removal Of Nitrate From Aqueous Solutions By Activated Carbon Prepared From Sugar Beet Bagasse. *Bioresource Technology*, 101, 1675–1680.
- Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F. ve Karabacakoğlu, B. 2008. Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation. *Surf. Inter. Anal.* 40, 616–619.
- Demircioğlu, A. 2007. Mısırdaki kullanılan bazı herbisitlerin şekerpancarında fitotoksik etkilerinin araştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- DOĞAKA. 2011. Hatay, Kahramanmaraş ve Osmaniye zeytincilik sektör raporu ve fizibilite çalışması. Doğu Akdeniz Kalkınma Ajansı. 103 S. Hatay.
- DOĞAKA, 2015. TR63 bölgesi zeytincilik sektör raporu. Doğu Akdeniz Kalkınma Ajansı.
- Doymaz, I., Gorel, O., Akgün, N. A. 2004. Drying characteristics of the solid by-product of olive oil extraction. *Biosystems Engineering* 88, 213-219.
- Ekici, Z. ve Kurtbaş, A. 2016. Fındıkkabuğundan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve sulu çözeltiden Cu^{+2} adsorpsiyonu. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(1): 85-93.
- El-Hendawy, A. A. 2005. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass, *Applied Surface Science*, 252, 287-295.
- El Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., Khaled, A. 2009. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal Of Hazardous Materials*, 161, 102–110.
- El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H.K., Phull S., Cresswell N. 2004. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 151-164.
- Erkayacan, H. 2007. Yer fıstığı kabuğunun adsorban olarak kullanımı. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Fan, J., Zhang, J., Zhang, C., Ren, L. ve Shi, Q. 2011. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife. *Desalination*, 267, 139–146.

- Filiz, E. 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fomina, M., Gadd, G. M. 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
- Galiatsatou, P., Metaxas, M., Arapoglou, D. ve Kasselouri-Rigopoulou, V., 2002. Treatment Of Olive Mill Waste Water With Activated Carbons From Agricultural B0y-Products, *Waste Management*, 22, 803-812.
- Gañán-Gómez, J., Macías-García, A., Díaz-Díez, M. A., González-García, C., ve Sabio-Rey, E. 2006. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂. *Applied Surface Science* 252, 5976–5979.
- Genç, N. 2005. Tarımsal yan ürünlerin atık su arıtımında adsorban olarak kullanılabilirliği. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*.
- Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, S.A. ve Gerçel, F. 2007. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 253, 4843–4852.
- Girgis, B.S., Yunis, S.S. And Soliman, A.M. 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Mater Lett.*, 57, 164–172.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. 1997. Pestisitler. *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52*.
- Gündoğdu, A. 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.
- Gündoğdu, A., Duran, C., Şentürk, H. S., Soylak, M., Özdeş, D., Serencam, H. ve İmamoğlu, M. 2012. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, 57, 2733-2743.
- Gündüzoğlu, G. 2008. Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.
- Güngör, S. 2013. Tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi. *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.

- Güneş, S. 2016. Portakal (*Citrus Sinensis* L.) küspesinden üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif boyar madde adsorpsiyonunda kullanımı. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Gupta, V. K., Ali, ., Suhas Ve 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(2):556-563.
- Hameed, B.H., Salman, J.M. A. ve Ahmad, L. 2009. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *J. Hazard. Mater.*, 163, 121–128.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A. ve Nelson, P.F. 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of waste water sludge biochar. *J. Environ. Manage.* 92, 223–228.
- Huang, W.Y., Li, D., Liu, Z.Q., Tao, Q., Zhu, Y., Yang, J. ve Zhang, Y.M. 2014. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)₃- modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents. *Chem. Eng. J.* 236, 191–201.
- İmamoglu, M., Tekir, O. 2008. Removal of Copper (II) and Lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228, 108–113.
- Inyang, M., Gao, B., Pullammanappallil, P., Ding, W. ve Zimmerman, A.R., 2010. Biochar from anaerobically digested sugar cane bagasse. *Bioresour. Technol.* 101, 8868–8872.
- Karacan, F., Karacan, S. 2014. KOH ve ZnCl₂ aktivasyonu ile Çanakkale-Çan linyitinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 20, Sayı 1, Sayfalar 1-8.
- Kaymak, S., Serim, A. T. 2015. Pestisit. Sektöründe Araştırma ve Geliştirme. *Meyvecilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü*, Cilt(Sayı): 2(1) Sayfa: 27-34 Derleme.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. 2009. Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.*, 165, 100–110.
- Khoshnood, M. ve Azizian, S. 2012. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid pesticide by graphitic carbon nanostructures prepared from biomasses, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1796–1800.

- Kılıçer, T. 2006. Malatya 1. Organize sanayi bölgesi atık suyunun aktif karbon, zeolit ve ozon kullanılarak arıtımının incelenmesi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kır, Ş. ve Gül, Ş. 2010. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun reaktif kırmızı 195 boyarmaddesinin katalitik ozonlanmasında kullanılması. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Cilt:22-3.
- Killi, D. 2008. Zeytin katı atığı (pirina)'nın toprak kalitesi üzerine etkileri ve tarımda toprak düzenleyici olarak kullanım olanakları. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kitous, O., Cheikh, A., Lounici, H., Grib, H., Paus, A. ve Mameri, N. 2009. Application of the electrosorption technique to remove metribuzin pesticide. Journal of Hazardous Materials 161, 1035–1039.
- Koçer, O. 2013. Zeytin posası (pirina) üzerine Malahit Yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kurtuluş, E. 2003. Prinanın bir yakıt olarak kullanımı ve eldesi. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklar Sempozyumu ve Sergisi, Kayseri.
- Küçükgül, E. Y. 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi Cilt: 6 Sayı: 3 S. 41-56.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. ve Guo, S. 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of pb(II) from wastewater: equilibrium and kinetic studies. Industrial Crops And Products, 28, 294-302.
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L. 2013. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. Chem. Eng. Res. Des. 91, 361–368.
- Lin, L., Zhai, S.R., Xiao, Z.Y., Song, Y., An, Q.D., Song, X.W. 2013. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. Bioresour. Technol. 136, 437–443.
- Mahapatra, K., Ramteke, D.S. ve Paliwal, L.J. 2012. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. J. Anal. Appl. Pyrol. 95, 79–86.
- Malik, R., Ramteke, D. S. ve Wate, S. R. 2007. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27, 1129–1138.

- Marsh, H., ve Rodriguez-Reinoso, F. 2006. Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, Oxford.
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A., Maestri, D.M. 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23, 23-28.
- Merameri, N., Aiouche F., Belhocine D, Grip H., Lounici H., Piron D.L. ve Yahiat Y. 2000. Preparation of activated carbon from olive mill solid residue. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 75, 625-631.
- Momćilović, M.Z., Randelović, M.S., Zarubica, A.R., Onjia, A.E., Kokunešoski, M. ve Matović, B.Z. 2013. SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal, *Chem. Eng. J.*, 220, 276–283.
- Mustafaoğlu, D. 2011. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Njoku, V.O. ve Hameed, B.H. 2011. Preparation And Characterization Of Activated Carbon From Corn cob By Chemical Activation With H₃PO₄ For 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Adsorption. *Chem Eng J.L*, 173, 391-399.
- Orbak, İ. 2005. Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Okman, İ. 2013. Üzüm çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi. Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi.
- Özata, E. ve Cömert, M. 2016. Zeytinyağı ve Sağlıklı Yaşam. *Zeytin Bilimi* 6 (2), 105-110.
- Özcan, S. 2003. Konya atıksuyunda organoklorlu pestisitlerin (OCPS) araştırılması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A. 2009. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. *Journal Of Hazardous Materials*, 168, 1118-1125.
- Özdemir, I. 2013. Şarap endüstrisi artığı üzüm saplarından aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Özişik, S. ve Öztürk, F., 2011. Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı Sektörünün Mukayeseli Analizi. Ulusal Zeytin Kongresi, 22-25 Şubat, Akhisar.

- Özmen, Y., Aygören, E., Dursun H. Y., Karaca, S., Kişmir, A. ve Türkmen, Z. 2006. İSO Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Tarım İlaçları Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Özveren, U., Boztepe, A., Bilakaya, H., Ciğer, G.E., Özbakır, G. Ö. ve Özdoğan Z. S. 2012. Pirinanın pirolizinin TG-MS kullanılarak incelenmesi ve FTIR ile karakterizasyonu. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul.
- Raposo, F., De La Rubia, M.A. ve Borja, R. 2009. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal Of Hazardous Materials*, 165 291–299.
- Sahu N., Acharya, J. ve Meikap, B.C. 2010. Optimization of production conditions for activated carbons from tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresour. Technol.*, 101, 1974–1982.
- Salman, J. M. ve Hameed, B. H. 2010. Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination* 256, 129–135.
- Sayın, Z. E., Kumaş, C. ve Ergül, B. 2016. Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 025805(409-419).
- Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P. ve Sivanesan, S., 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination* 261, 52–60.
- Serrano, V.G., Villegas, J.P., Florindo, A.P., Valle, C.D. ve Calahorra, C.V., 1996. FT-IR study of rockrose and of char activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 36, 71–80.
- Sezer, K. 2010. Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun atık sulardaki 2,4-D ve Metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Singh, N. 2009. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 168, 233–237
- Solmaz, S. K. A., Azak, H. Üstün, G. E. ve Morsümbül, T. 2010. Pestisit gideriminde fenton proseslerinin kullanımına yönelik bir envanter çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 15, Sayı 1.
- Strelko, Jr., V., Malik, D.J. ve Streat, M. 2002. Characterization of the surface of oxidised carbon adsorbents. *Carbon*, 40, 95-104.

- Stavropoulos G.G. ve Zabaniotou A.A. 2005. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials* 82,79–85.
- Şayan, E. ve İngeç, A. 2015. Ultrases yardımıyla alkali emdirilerek hazırlanmış aktif karbonların yüzey alanlarının modellenmesi ve optimizasyonu. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 16(2), 229-238.
- Şen, N. 2009. Fındık kabuklarından aktif karbon elde edilmesi ve karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Şensöz, S. ve Angın, D. 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils. *Bioresource Technology* 99, 5498–5504.
- Tang, L., Zhang, S., Zeng, G.M. Zhang, Y., Yang, G.D., Chen, J., Wang, J.J., Zhou, Y.Y. ve Deng, Y.C. 2015. Rapid adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon, *J. Colloid. Int. Sci.*, 445,1–8.
- Tekir, O. 2006. Fındık zürufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metallerin iyonlarının adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Tunalıoğlu, R. 2009. Türkiye’de Zeytincilik ve Pazarlama Politikaları: 2000-2010. “Tarım 2015 Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyumu” Yaşar Üniversitesi. İzmir.
- TÜBİTAK. 2015. Zeytin Sektörü Atıklarının Yönetimi Projesi. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü.
- Uğurlu, M., Gürses, A. ve Açıkyıldız, M. 2008. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Microporous And Mesoporous Materials*, 111, 228-235.
- Uzun, I. 2008. Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Wang, L. 2012. Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Environ. Manage.* 102, 79–87.
- Wunderlich, B. 2008. Thermal analysis, encyclopedia of materials: science and technology. S.9134 – 9141, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA.

Yang, J. ve Qui, K. 2010. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. Chem. Eng. J. 165, 209–217.

Yılmaz, E. ve Alagöz, Z. 2008. Topraklarda kolloid pestisit ilişkisi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 25(2): 69-78.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşe İLÇİ, 29.03.1988 Ağrı/Diyadin'de doğdu. İlk ve orta öğrenimlerini Ağrı/Doğubeyazıt'ta tamamladı. Lise öğrenimini İstanbul Başakşehir lisesinde 2005 yılında tamamladı. 2006 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı ve halen yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.